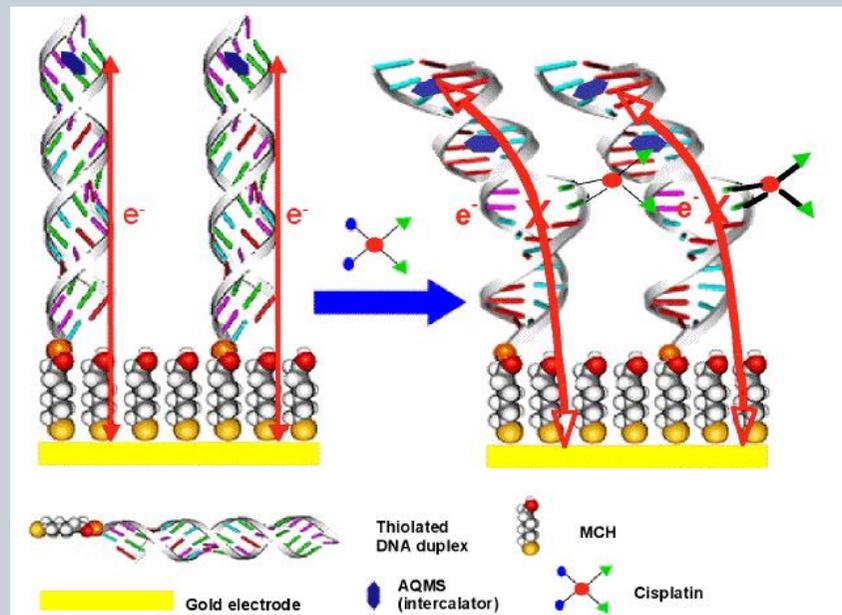
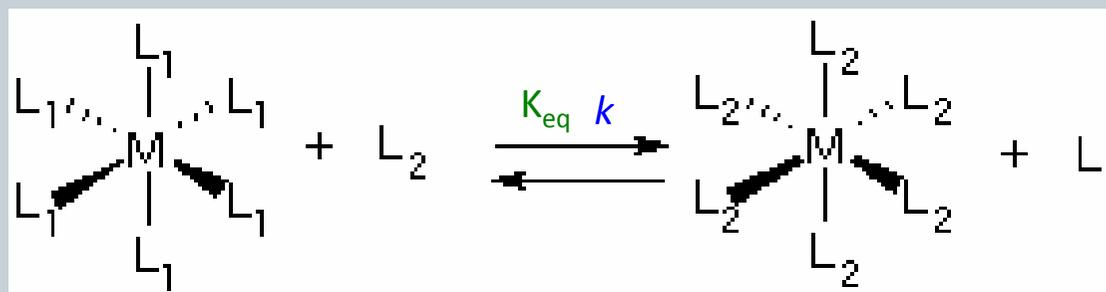


7 – Réactivité des complexes

Réactions de substitution



I – Substitution des complexes

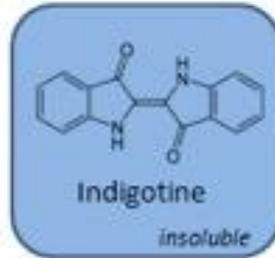


Thermodynamique : existence d'un composé à l'équilibre
 ΔG° , ΔH , ΔS

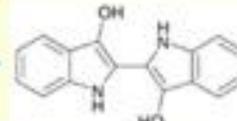
Cinétique : vitesse à laquelle une réaction se produit
mécanisme (S_N1 , S_N2 , S_{Ni} , ...)

1. Choisir la couleur de son jeans...

I-1



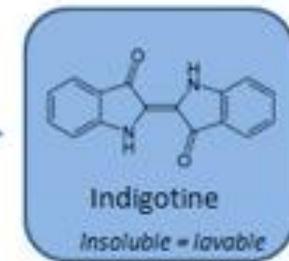
Réduction
Enzymatique
ou chimique



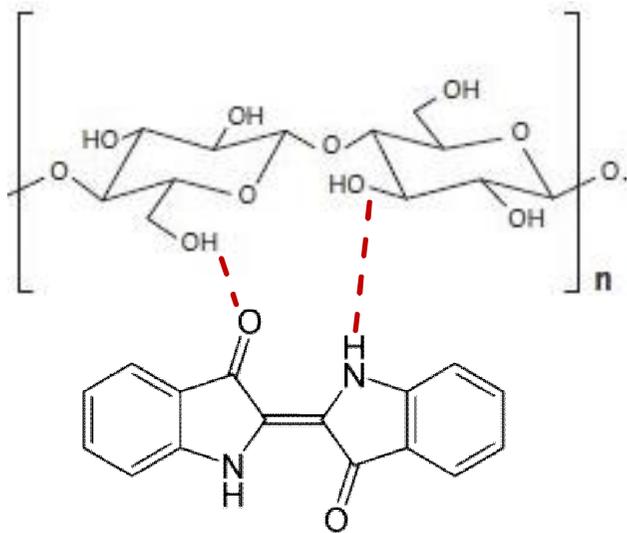
Leuco-indigo
soluble

Trempage =
imprégnation
du tissu

séchage — Oxydation
à l'air

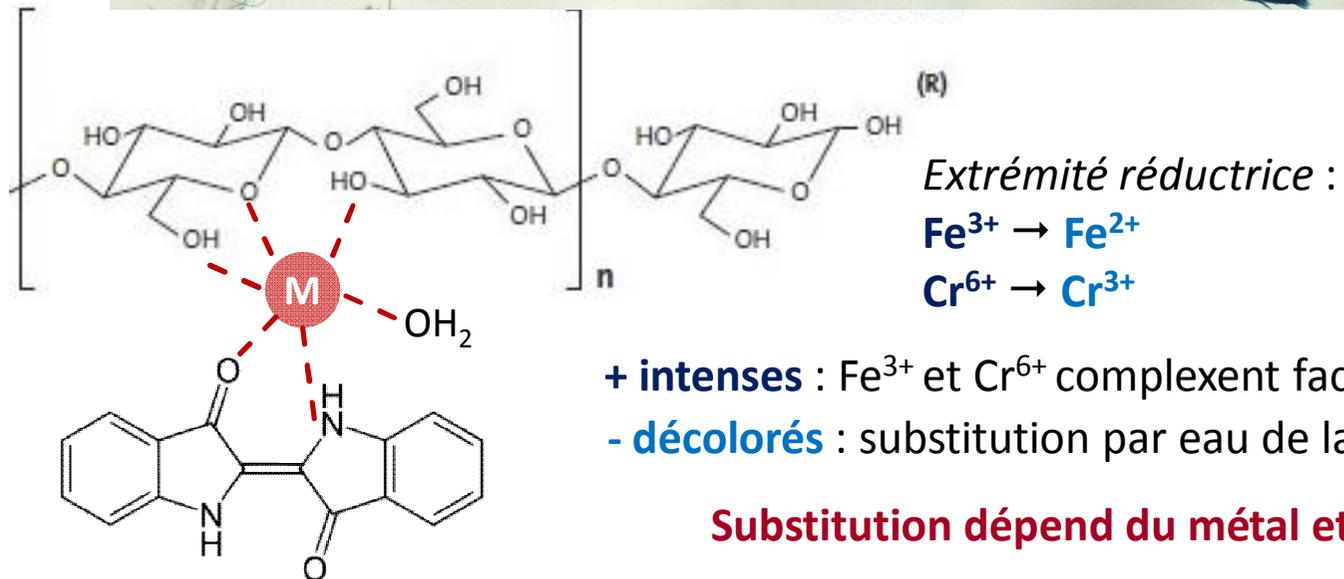


Coton = cellulose

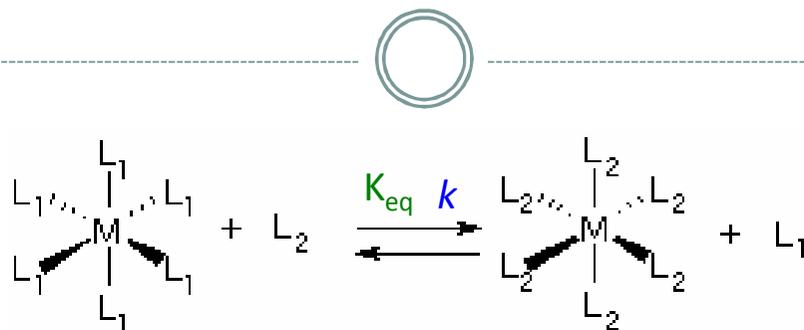


Mordançage (fixation)

I-1



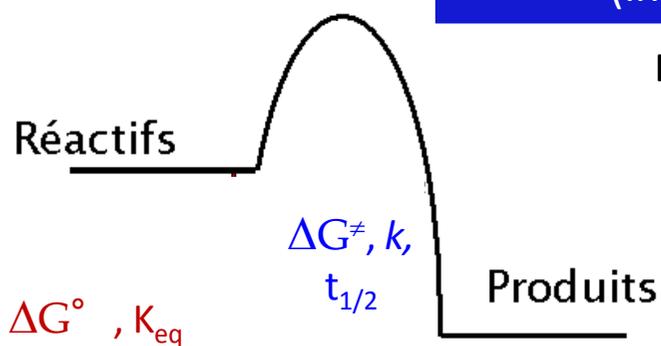
2. – Réactions des complexes



Energie

Stabilité thermodynamique
(stable vs instable)

Stable : $\Delta G^\circ > 0$ (pas de réaction !), K_{eq} faible

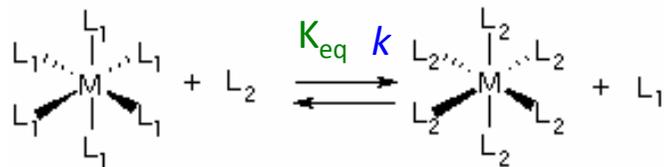


Stabilité cinétique (= réactivité)
(inerte vs labile)

Inerte : k faible, $t_{1/2}$ élevé,
 ΔG^\ddagger très élevée

Schéma Réaction





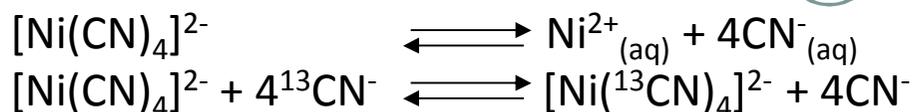
$t_{1/2} < 1$ minute : (cinétiquement) **labile**

substitution

$t_{1/2} > 1$ minute : (cinétiquement) **inerte**

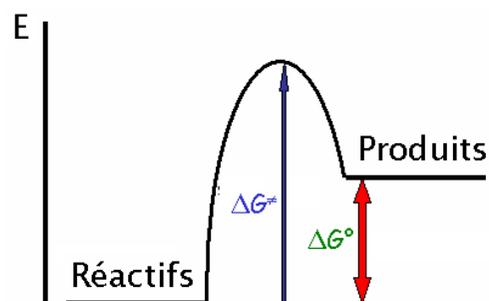
redox

I-2



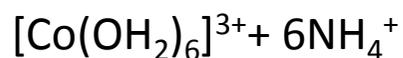
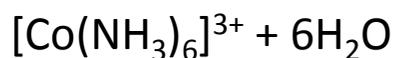
$\Delta G^\circ > 0, K_{eq} = 1 \times 10^{-30}$

$\Delta G^\ddagger < 0, t_{1/2} \sim 30$ sec



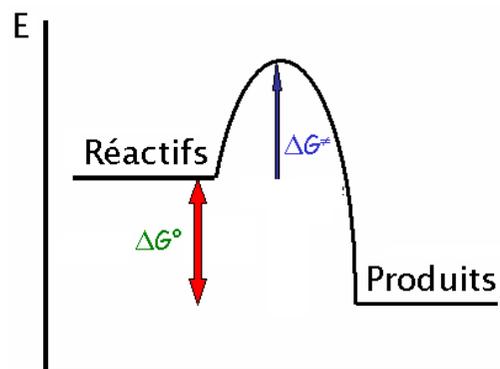
Complexe **stable** dans l'eau
mais **labile** vis-à-vis des CN

Le complexe **ne réagit pas** dans l'eau mais **est substitué** par CN (excès)



$\Delta G^\ddagger > 0, t_{1/2} \sim$ qq jours

$\Delta G^\circ < 0, K_{eq} = 1 \times 10^{25}$



Complexe **instable** dans l'eau
mais **inerte** dans l'eau

Le complexe **réagit** mais pas **vite** avec l'eau

Réactions de substitution

1-2

Substitution en solutions aqueuses



Substitution en solutions non aqueuses

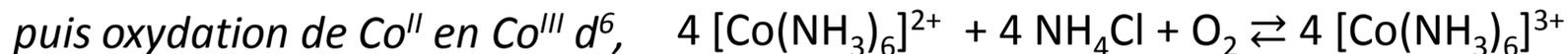


Substitution sur des ions en DO plus labiles

Co^{II} : d^7 , haut spin et *labile*



puis oxydation de Co^{II} en Co^{III} d^6 ,
bas spin et inerte



Substitution de ligands faiblement liés ou volatils



Autres processus chimiques

1-2

réaction de substitution

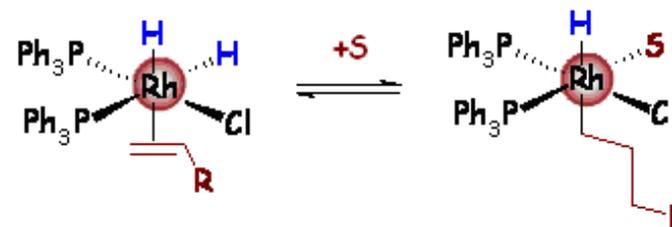
organique



inorganique

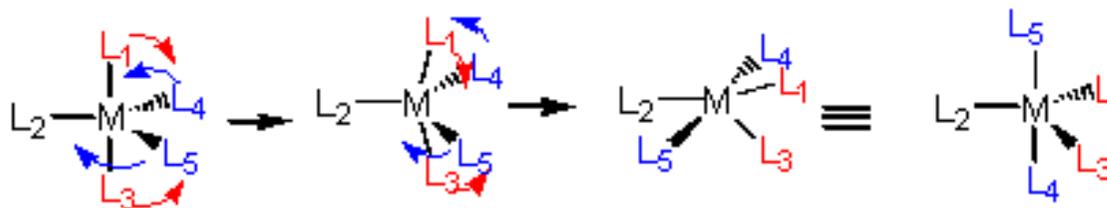


réaction d'insertion-migration/élimination
réaction d'association/dissociation

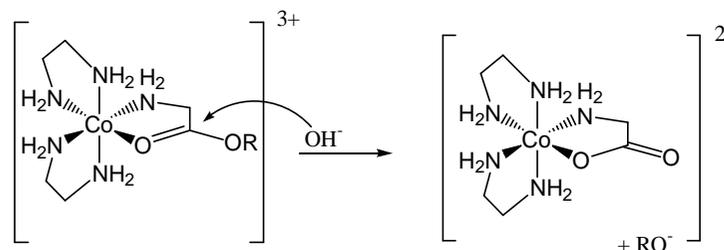


Chimie organométallique
(cf. cours 8.)

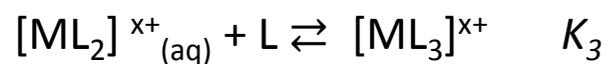
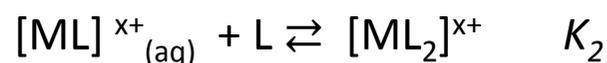
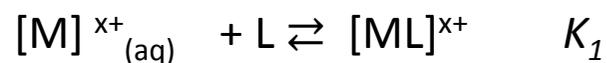
réarrangement (isomérisation)



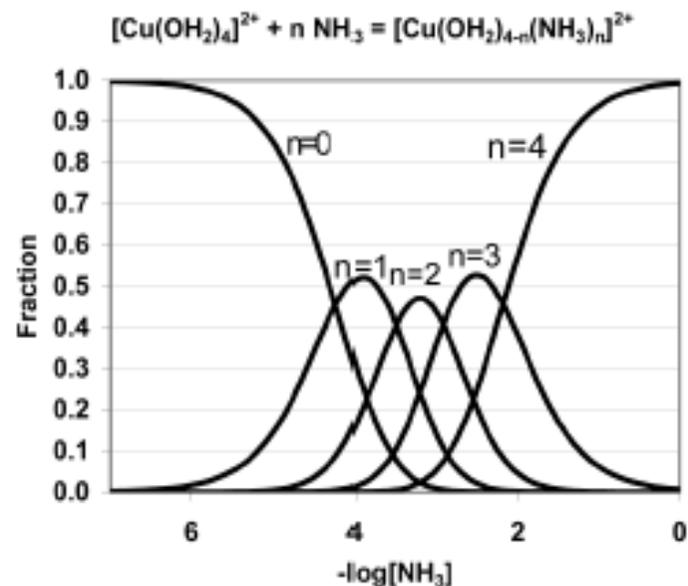
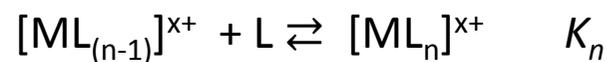
réaction du ligand coordonné



3. Stabilité thermodynamique (stable vs instable)



⋮



La concentration relative de chaque complexe dépend de $[L]_0$

$$\beta_n = \frac{[ML_n^{x+}]}{[M^{x+}_{(aq)}][L]^n} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \dots \times K_n$$

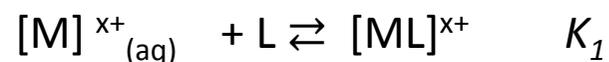
constante de stabilité (globale)
formation !

Mesures expérimentales des constantes d'équilibre



I-3

Etude UV-visible d'un complexe $[ML]^{x+}$



- **A** : $[M(H_2O)_6]^{x+}$ 0.05 M : DO 0.6 à λ_{\max}
- **B** : $[M(H_2O)_6]^{x+}$ 0.1 M + $[L]$ 0.08 M (L polydentate) : DO 0.3 à λ_{\max} .
- $[ML]^{x+}$ n'absorbe pas à λ_{\max}

La constante est :

$$K_1 = \frac{[ML^{x+}]}{[M^{x+}][L]}$$

Effet de l'ion métallique



I-3

$K_n \searrow$ $n \nearrow$:

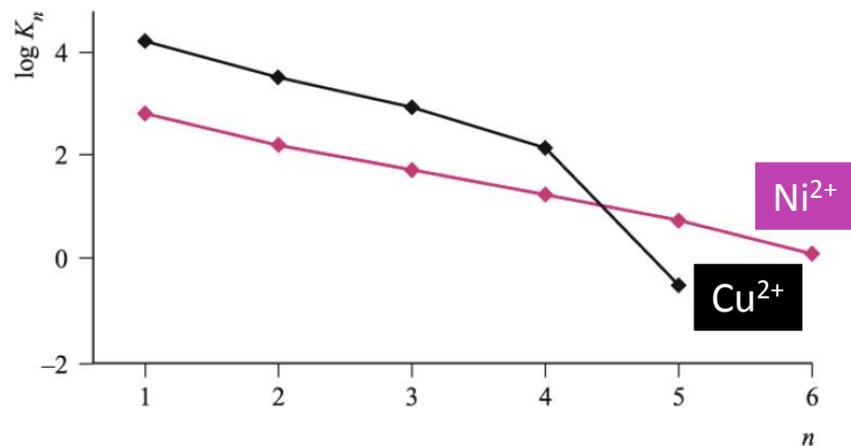
statistique (nombre de positions substituables \searrow)

interactions stériques \nearrow

neutralisation de la charge (ligands anioniques)

constante de stabilité (globale)

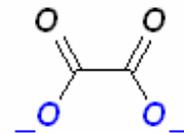
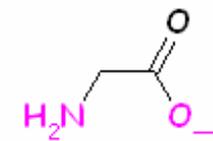
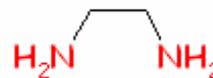
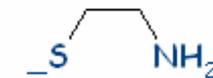
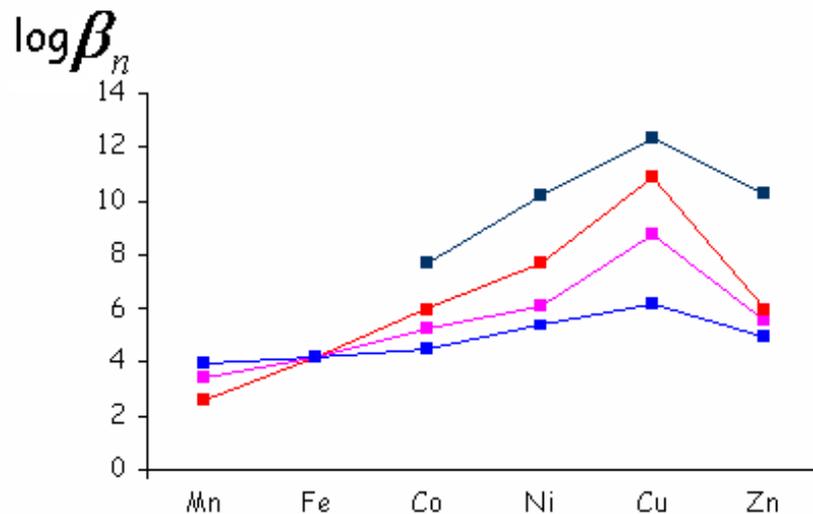
$$\beta_n = \frac{[ML_n]^{x+}}{[M_{(aq)}^{x+}][L]^n} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \dots \times K_n$$



M	logK ₁	logK ₂	logK ₃	logK ₄	logK ₅	logK ₆	log β ₄ =
Cu ²⁺	4.17	3.53	2.88	2.05			
Ni ²⁺	2.80	2.24	1.73	1.19	0.75	0.03	log β ₆ =

Effet de l'ion métallique

I-3



$$\beta_n = \frac{[ML_n]^{x+}}{[M^{x+}]_{(aq)}[L]^n}$$

➤ pour un même ligand :

Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn

0.83 0.77 0.75 0.70 0.73 0.75

0 -0.4Δ_o -0.8Δ_o -1.2Δ_o -0.6Δ_o 0

➤ pour un même ion :

O < N < S

série de Irving-William

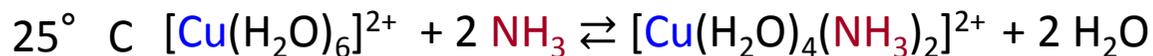
stabilité complexe formé ↗

stabilité ↗ avec ligands + mous

Effet chélate



I-3

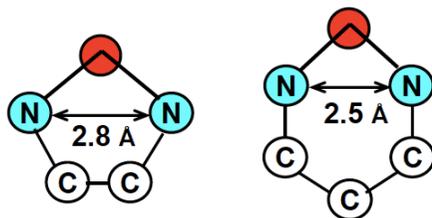


L	ΔG°	$\log \beta$
	kJ.mol^{-1}	

NH₃
en

Enthalpie : liée à la répulsion des ligands

Entropie : liée au désordre de la réaction



$$\Delta H^{\circ} = - 46 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = - 8.4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ} = - 54 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = + 23 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

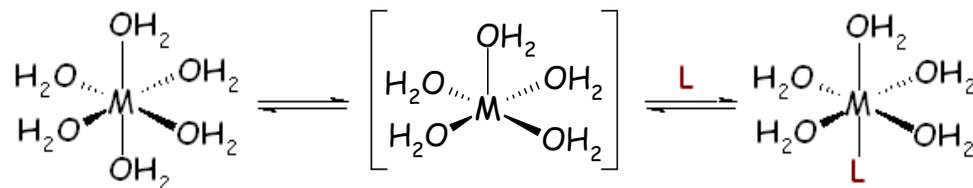
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

4. Stabilité cinétique (labile vs inerte)



$$v = k_{obs} [\text{complexe}]$$

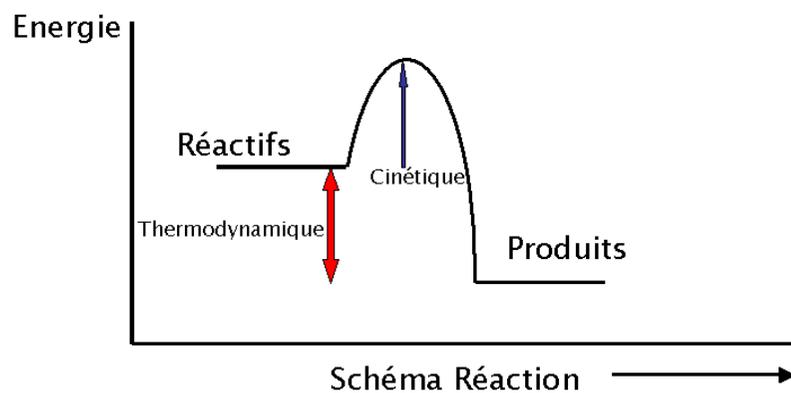


$t_{1/2} > 1 \text{ minute}$

$t_{1/2} < 1 \text{ minute}$

inerte

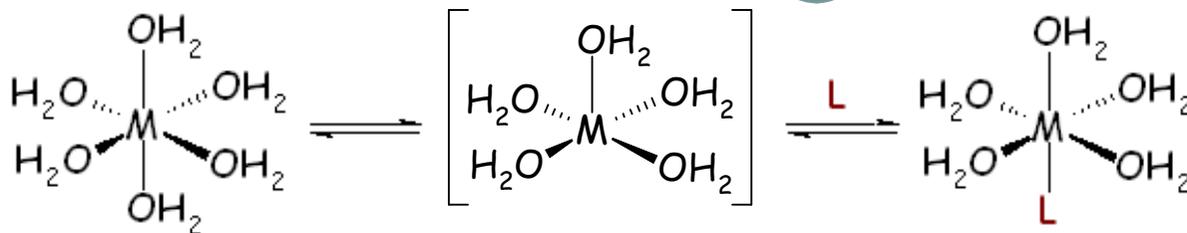
labile



redox

substitution

Effet de l'ion métallique



$$ESCL(O_h) = -0.4\Delta_o n + 0.6\Delta_o m \quad ESCL(C_{4v}) = -0.457\Delta_o n - 0.086\Delta_o m + 0.086\Delta_o p + 0.914\Delta_o q$$

$$EPSO = ESCL(O_h) - ESCL(C_{4v})$$

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
ESCL (octa)	$-0.4\Delta_o$	$-0.8\Delta_o$	$-1.2\Delta_o$	$-0.6\Delta_o$	0	$-0.4\Delta_o$	$-0.8\Delta_o$	$-1.2\Delta_o$	$-0.6\Delta_o$	0
ESCL (pyrcar)	$-0.46\Delta_o$	$-0.91\Delta_o$	$-\Delta_o$	$-0.91\Delta_o$	0	$-0.46\Delta_o$	$-0.91\Delta_o$	$-\Delta_o$	$-0.91\Delta_o$	0
EPSO	$0.06\Delta_o$	$0.11\Delta_o$	$-0.2\Delta_o$	$0.31\Delta_o$	0	$0.06\Delta_o$	$0.11\Delta_o$	$-0.2\Delta_o$	$0.31\Delta_o$	0



$$EPSO = ESCL(O_h) - ESCL(C_{4v})$$



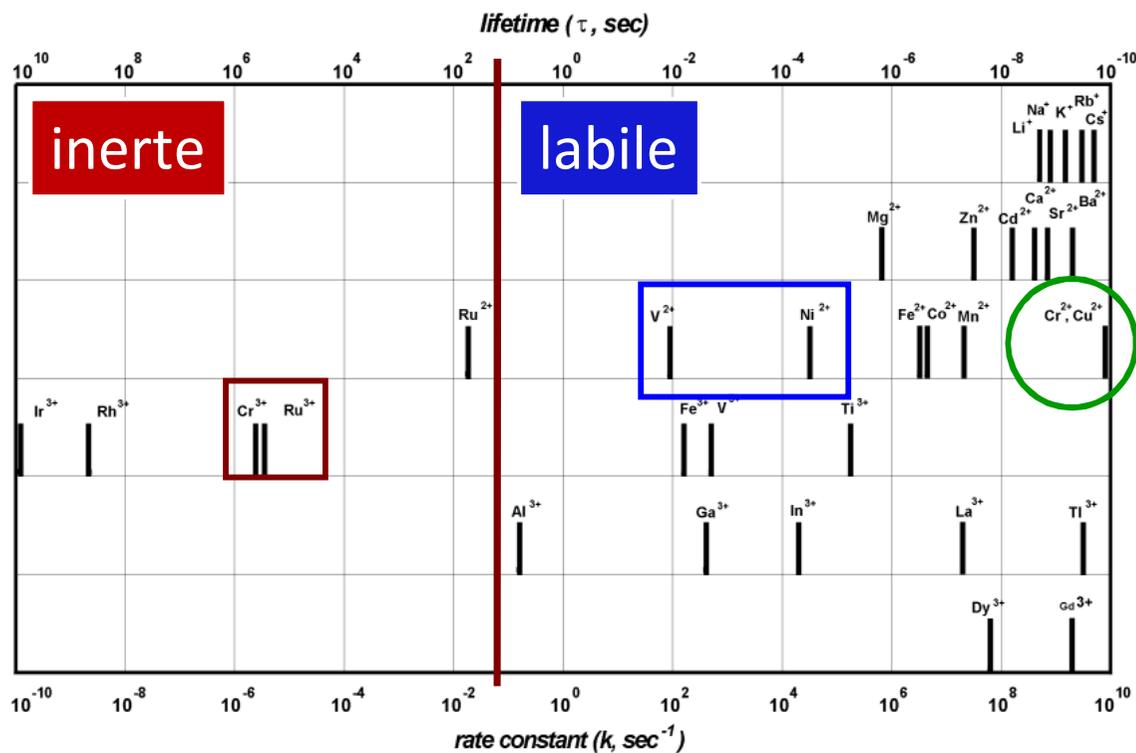
d^3 d^4 d^5 d^6 d^7 d^8 d^9 d^{10}

M^{2+} V < Cr > Mn > Fe > Co > Ni < Cu > Zn

M^{3+} Cr

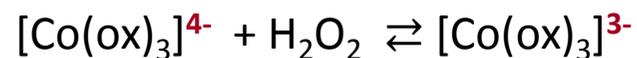
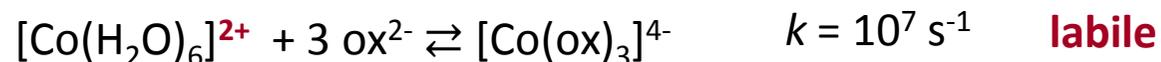
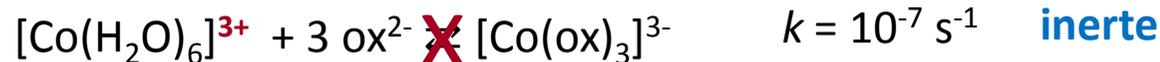
EPSO -0.2 0.31 0 0.06 0.11 -0.2 0.3 0

(en Δ_0)



Stratégies de synthèse

Substitution sur des ions en DO plus labiles



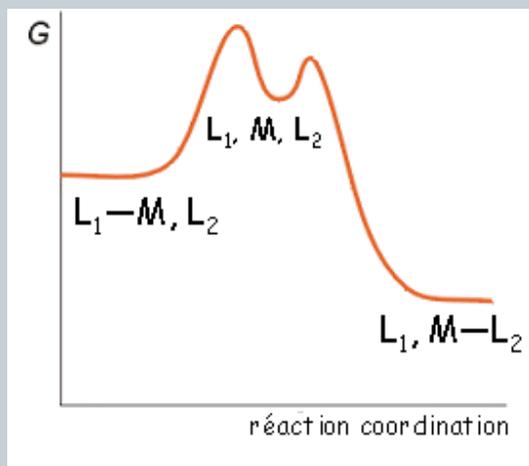
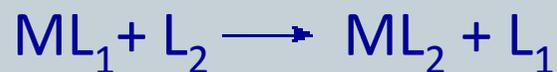
Un peu d'exercice...

La réaction de CrCl_3 avec l'ammoniac liquide donne souvent un composé jaune $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ de rendement faible. Additionner du sodium métallique à l'ammoniac liquide permet une conversion complète. Proposer une explication possible pour cette augmentation de vitesse.

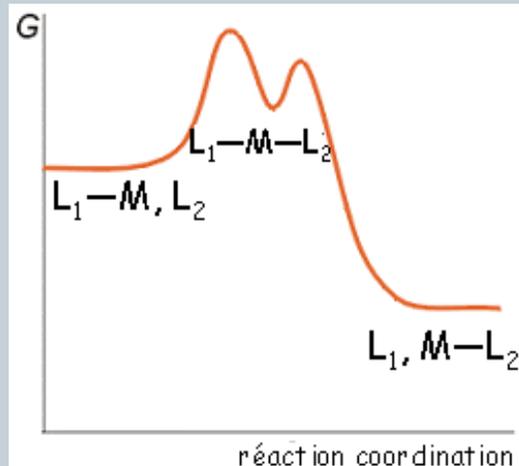
II – Substitutions des complexes octaédriques ML_6



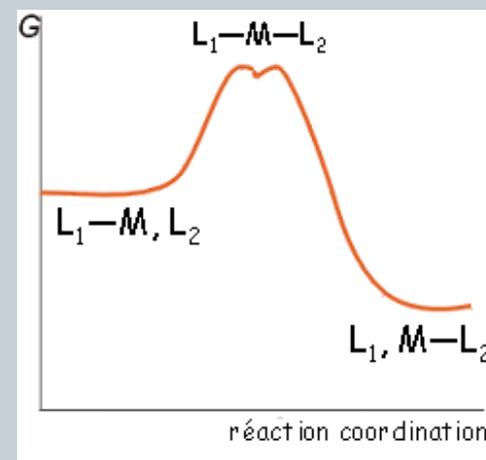
II.1. Mécanismes



dissociatif D (SN_1)



associatif A (SN_2, SN_i)

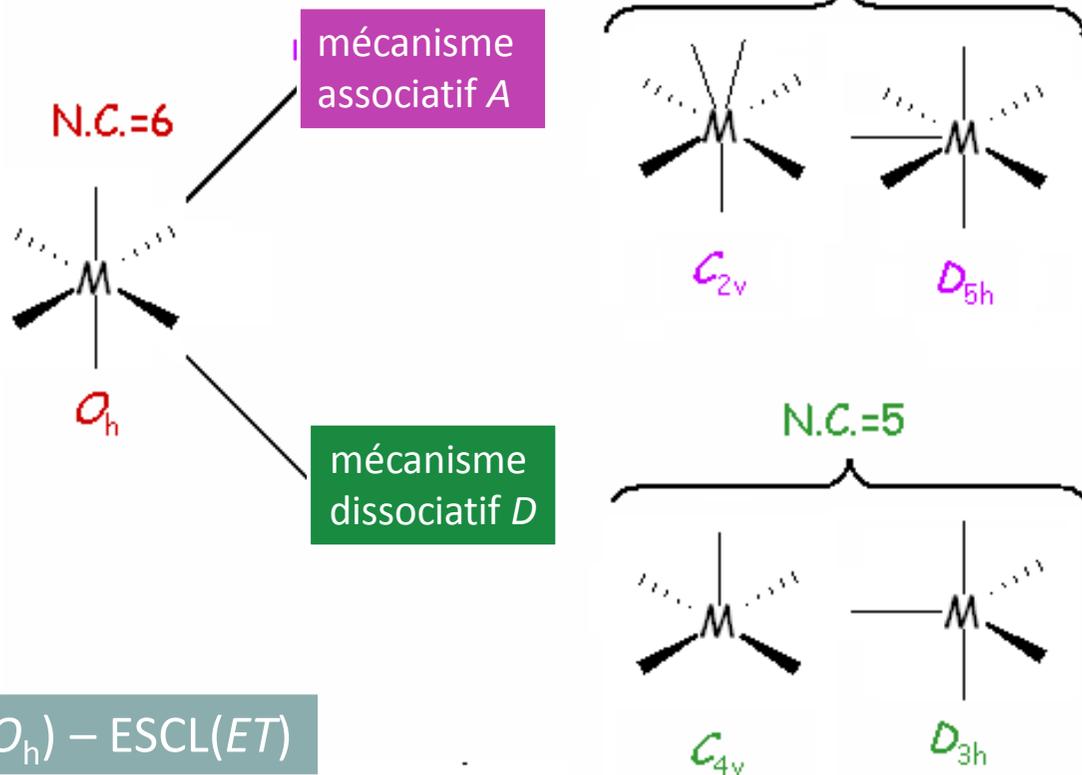


interéchange I
dissociatif ou associatif

Effet de l'ion métallique



intermédiaire réactionnel (ET)



Lequel ?

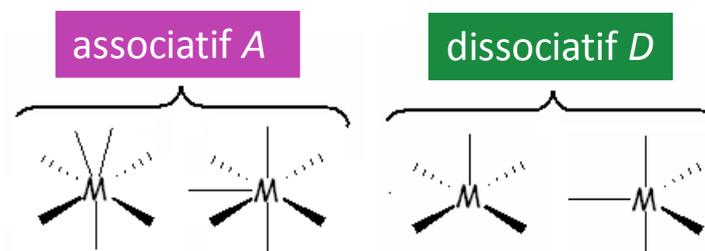
$$EP\text{SO} = \text{ESCL}(O_h) - \text{ESCL}(ET)$$

Effet de l'ion métallique

(Basolo, Pearson, 1958)

- géométries C_{4v} et C_{2v} sont favorisées:
positions axiales plus accessibles
- mécanismes **dissociatifs** possibles
- rares pour les 2^{ème} et 3^{ème} séries
- d^3 , d^6 (BS) et d^8 **inertes** (EPSO < 0)

$$\text{EPSO} = \text{ESCL}(O_h) - \text{ESCL}(ET)$$

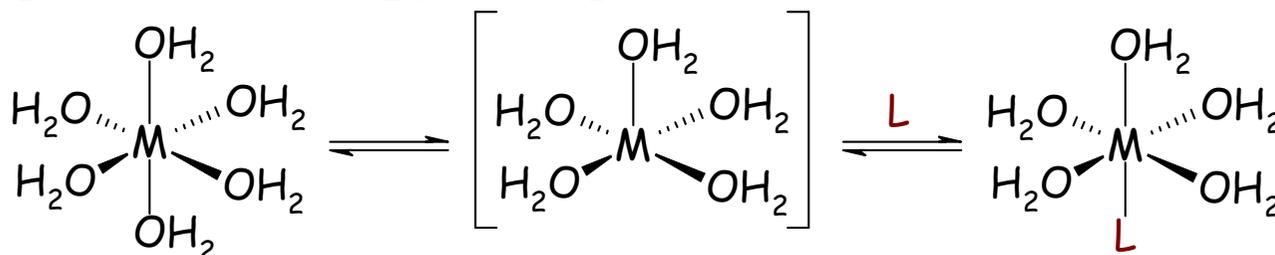
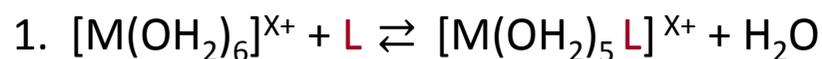


	C_{2v}	D_{5h}	C_{4v}	D_{3h}
d^1	0.21	0.13	0.06	-0.13
d^2	0.07	0.25	0.11	-0.25
d^3		-0.43	-0.20	-0.57
d^4 BS	0.03	-0.30	-0.14	-0.70
d^4 HS	0.28	-0.11		0.11
d^5 BS	-0.11	-0.17		-0.83
d^5 HS	0	0	0	0
d^6 BS		-0.85	-0.40	-1.15
d^6 HS	0.21	0.13	0.06	-0.03
d^7 BS	0.10	-0.53		-0.47
d^7 HS	0.07	0.26	0.11	-0.25
d^8		-0.43	-0.20	-0.57
d^9	0.28	-0.11		0.11

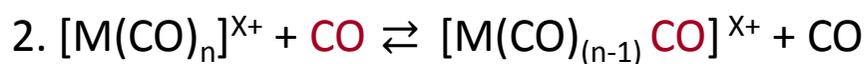
Un peu d'exercice...



21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
89	104	105	106	107	108	109	110		
Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun		



Classer par ordre croissant de vitesse d'échange les complexes :
 $[Os(OH_2)_6]^{2+}$; $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$; $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$; $[Ru(OH_2)_6]^{2+}$



$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$

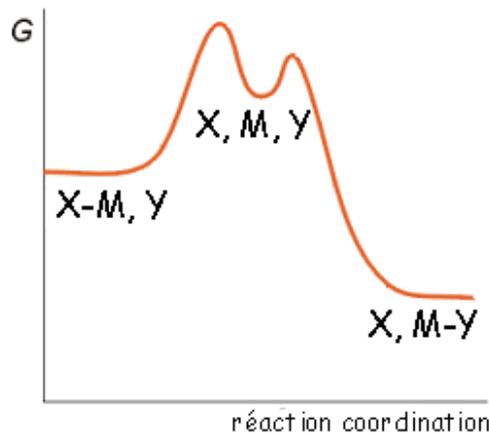
Expliquer !

$Ni(CO)_4$	10^{-2}
$Fe(CO)_5$	$5 \cdot 10^{-10}$
$Cr(CO)_6$	$9 \cdot 10^{-14}$

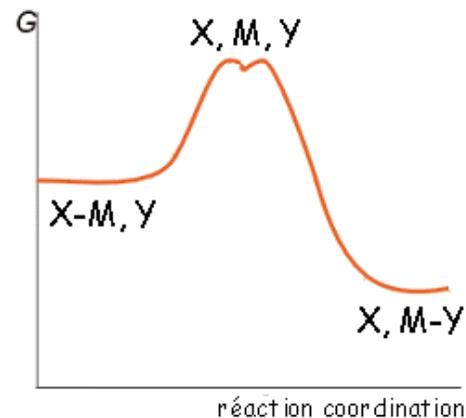
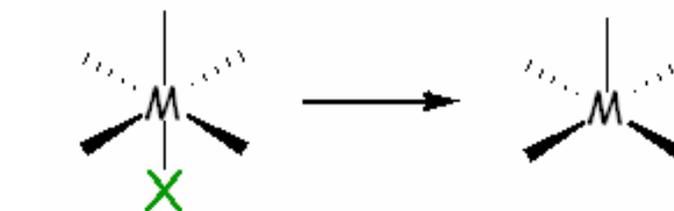
Effet des ligands

II-1

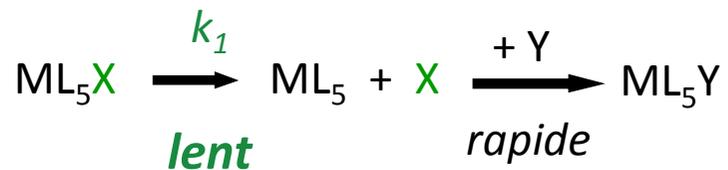
mécanisme dissociatif D



intermédiaire $[X, M, Y] : D$



état transition $[X, M, Y]^{\#} : I_d$

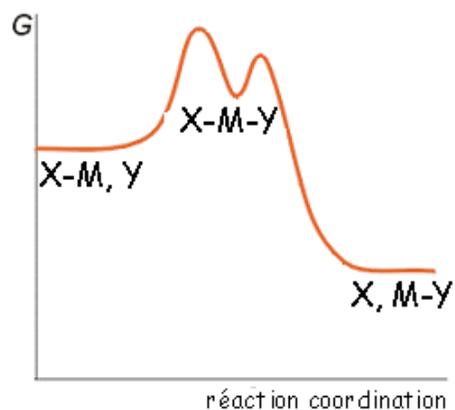
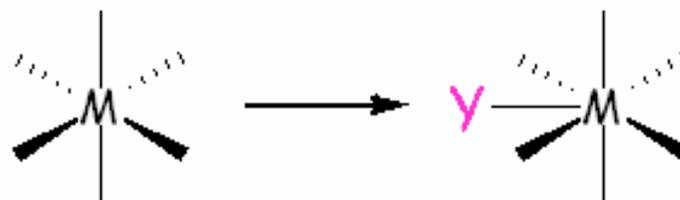


$$v = k_1 [ML_5X] \quad \begin{matrix} 1^{\text{er}} \text{ ordre} \\ k_1 (s^{-1}) \end{matrix}$$

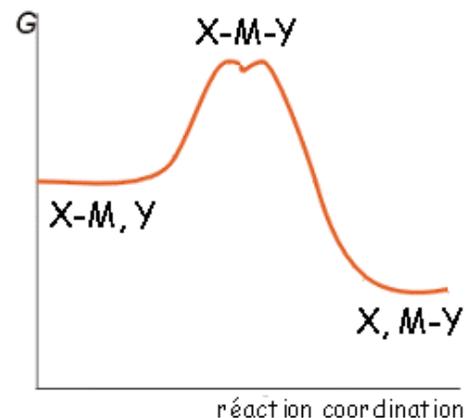
Effet des ligands

II-1

mécanisme associatif A



intermédiaire $[X-M-Y] : A$



état transition $[X-M-Y]^{\#} : I_a$



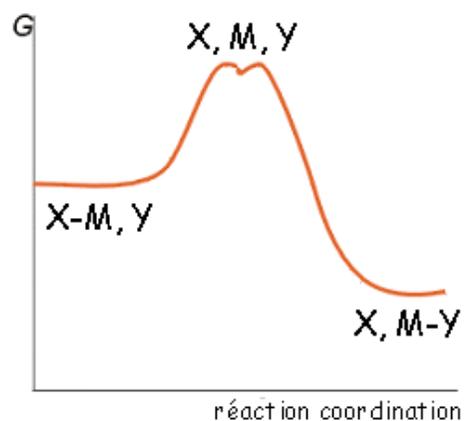
$$v = k_1 [ML_5X][Y] \quad \begin{matrix} 2^{\text{nd}} \text{ ordre} \\ k_1 (M^{-1} \cdot s^{-1}) \end{matrix}$$

Mécanisme d'Eigen-Wilkins

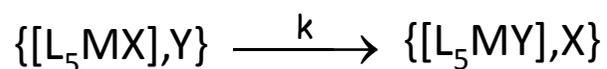
interéchange I (concerté)
dissociatif ou associatif

II-1

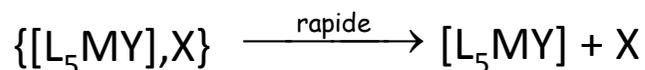
Mécanisme le plus fréquent



paire d'ion dans une sphère de solvation commune :



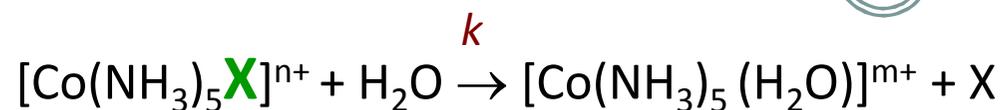
$$v = \frac{kK_E[L_5MX][Y]}{1 + K_E[Y]}$$



$$[Y] \searrow \quad v = kK_E[L_5MX][Y] = k_{obs}[L_5MX][Y]$$

$$[Y] \nearrow \quad v = k_{obs}[L_5MX]$$

2. Cinétique



Hydrolyse

$$v = k_{\text{obs}}[\text{ML}_5\text{X}]$$

(s⁻¹)

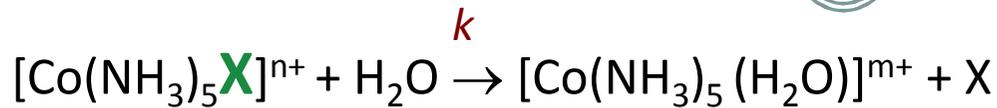
1^{er} ordre

X	10 ⁷ k _{aq} (s ⁻¹)	X	10 ⁷ k _{aq} (s ⁻¹)
ClO ₄ ⁻	810 000	CF ₃ CO ₂ ⁻	1.7
CF ₃ SO ₃ ⁻	270 000	F ⁻	0.9
MeSO ₃ ⁻	2000	CH ₃ CO ₂ ⁻	0.27
(NH ₂) ₂ CO	510	NO ₂ ⁻	0.12
NO ₃ ⁻	240	N ₃ ⁻	0.021
I ⁻	83	NCS ⁻	0.0037
H ₂ O	59	NH ₃	0.000 058
Br ⁻	39		
Cl ⁻	18		

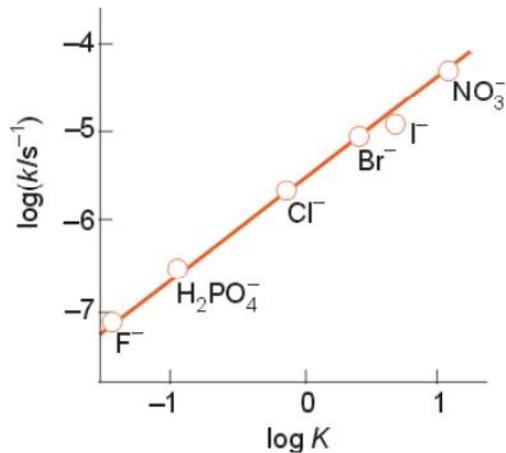
mécanisme dissociatif *D*

Confirmation expérimentale du mécanisme d'interéchange

$$v = \frac{kK_E[L_5MX][Y]}{1 + K_E[Y]}$$



$$v = k_{obs}[ML_5X] \text{ (s}^{-1}\text{)}$$



$$\ln k_{obs} = p \ln K_E \Rightarrow I$$

$$k = \frac{k_{obs}}{K_E} = Cte$$

Eigen-Wilkins

$$\left. \begin{aligned} \ln k_{obs} &= \frac{-E_a}{RT} + \ln A \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K_E \end{aligned} \right\}$$

$$E_a = p\Delta G^\circ + c^{te}$$

I_a ou I_d ?

	$\Delta^2H/$ (kJ mol ⁻¹)	LFSE*/ Δ_O	LFSE†/ Δ_O	LFAE/ Δ_O	$\Delta^2V/$ (cm ³ mol ⁻¹)
Ti ²⁺ (d ²)		8	9.1	-1.1	
V ²⁺ (d ³)	68.6	12	10	2	-4.1
Cr ²⁺ (d ⁴ , hs)		6	9.1	-3.1	
Mn ²⁺ (d ⁵ , hs)	33.9	0	0	0	-5.4
Fe ²⁺ (d ⁶ , hs)	31.2	4	4.6	-0.6	+3.8
Co ²⁺ (d ⁷ , hs)	43.5	8	9.1	-1.1	+6.1
Ni ²⁺ (d ⁸)	58.1	12	10	2	+7.2

Volume d'activation

associatif I_a

dissociatif I_d

*Octahedral.
†Square-pyramidal.
hs: High spin.

➤ I_d 1^{ère} série ➤ I_a avec des ions + gros (début 1^{ère} série, 2^{ème} et 3^{ème} séries)

3. Paramètres influant sur la cinétique



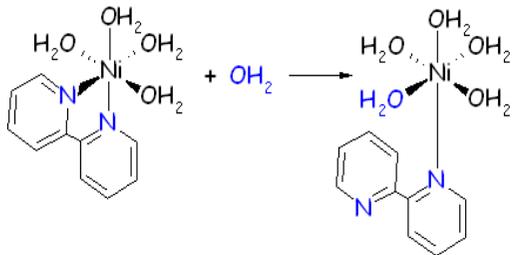
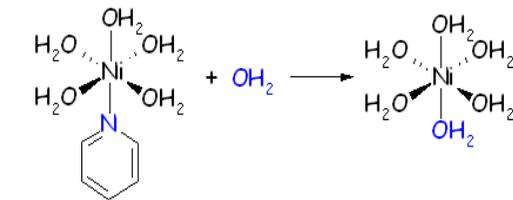
mécanisme dissociatif I_d

étape limitante : rupture M-L

Charge du complexe



Effet chélate (cinétique)

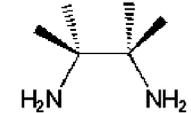
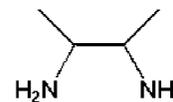
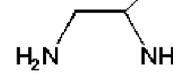
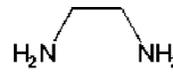


Effet stérique

k_1 (s^{-1})

38.5

N-N



$k_1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

3.2

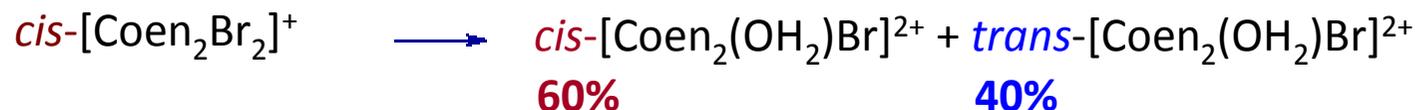
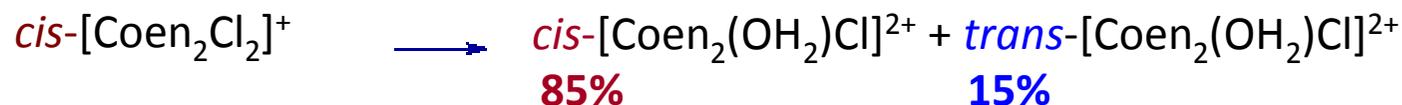
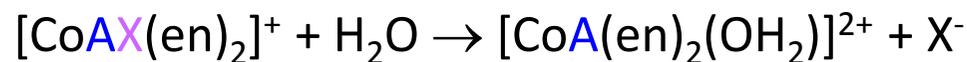
6.2

420

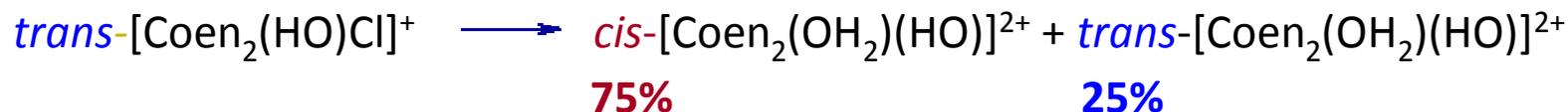
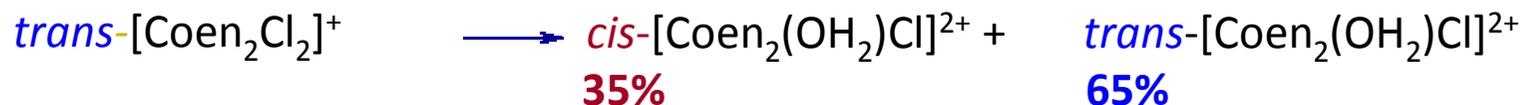
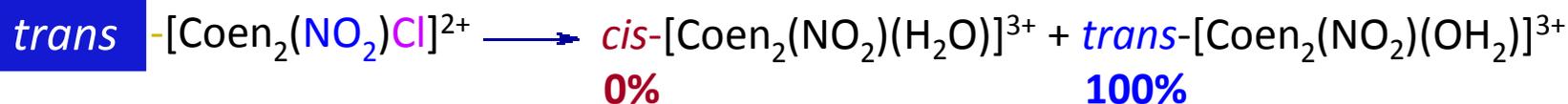
3300

$3.8 \cdot 10^{-4}$

4. Stéréosélectivité

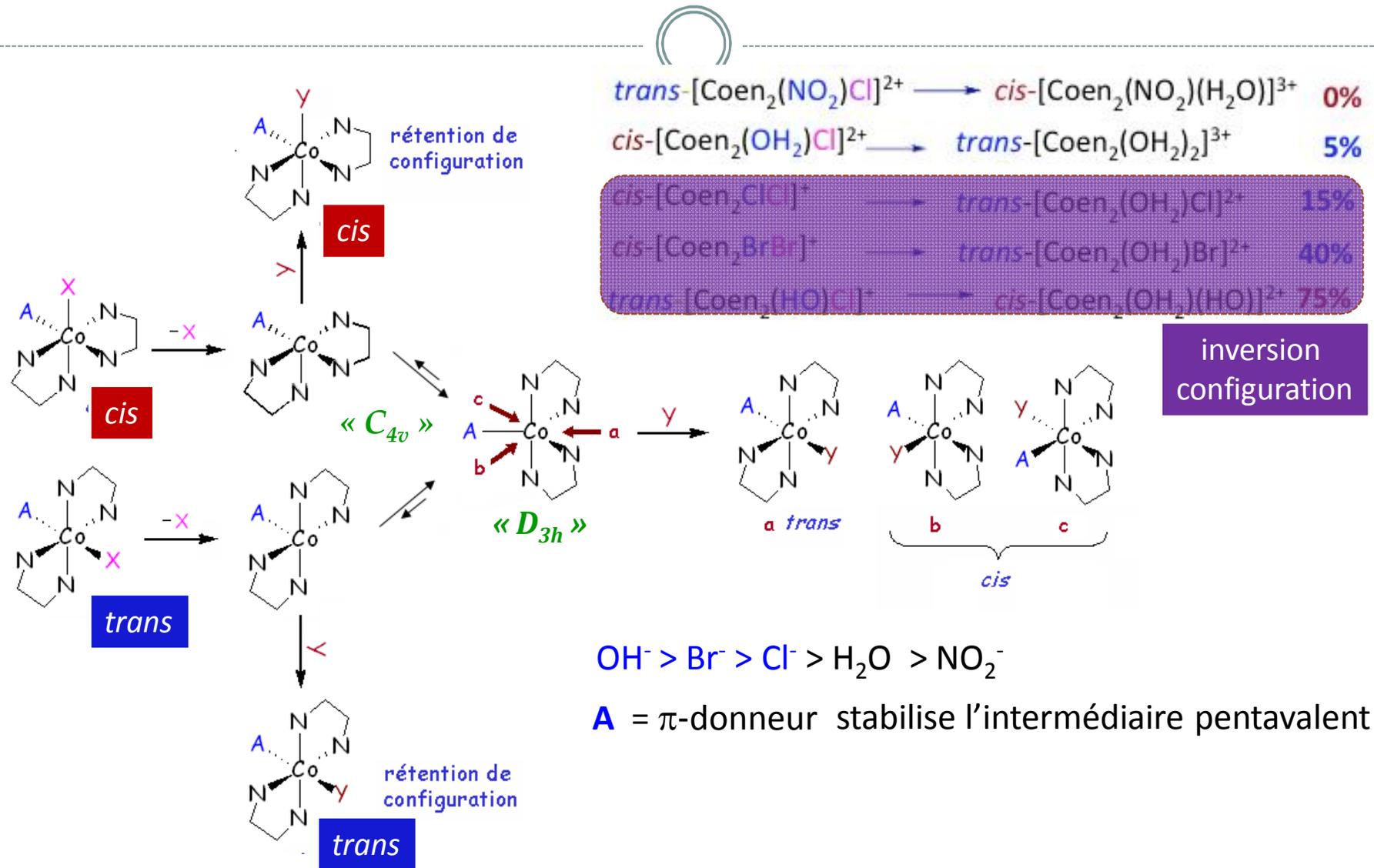


réétention majoritaire

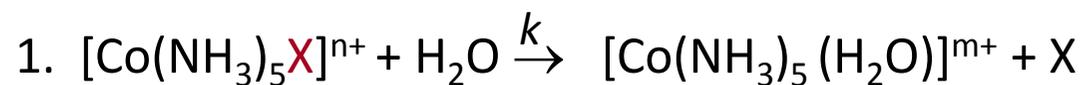


isomérisation importante

Interéchange dissociatif I_d - stabilité de l'état de transition



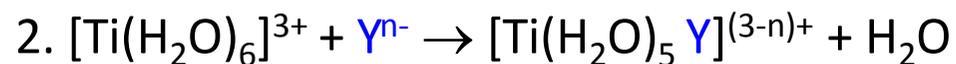
Un peu d'exercice...



X	$10^{10} k_{\text{aq}} (\text{s}^{-1})$
<hr/>	
F ⁻	6.2 milieu neutre 140 milieu acide

Expliquer !

Evolution de la vitesse si on ajoute Ag⁺ au lieu de H⁺ ?



Y	$k_{\text{aq}} (\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1})$
<hr/>	
ClCH ₂ CO ₂ H	670
MeCO ₂ H	970
H ₂ O	8600
ClCH ₂ CO ₂ ⁻	210000
MeCO ₂ ⁻	1800000

Expliquer !

III – Substitutions des complexes plan carré ML_4



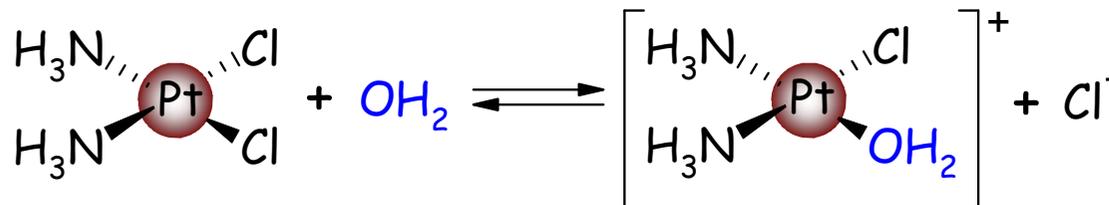
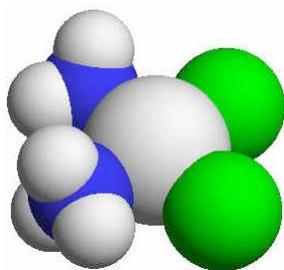
Complexes plan carré : d^8 , Pt^{II} , Pd^{II} , Ni^{II} , Ir^I , Rh^I , Co^I , Au^{III}

Pt^{II} le + étudié :

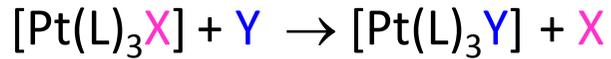
- complexes **stables**
- faciles à synthétiser
- **vitesse de substitution** suffisamment **lentes** pour être mesurées (*autres d^8 réagissent 10^5 - 10^7 x + vite*)



mécanisme associatif I_a (SN_2)



1. Mécanismes et cinétique

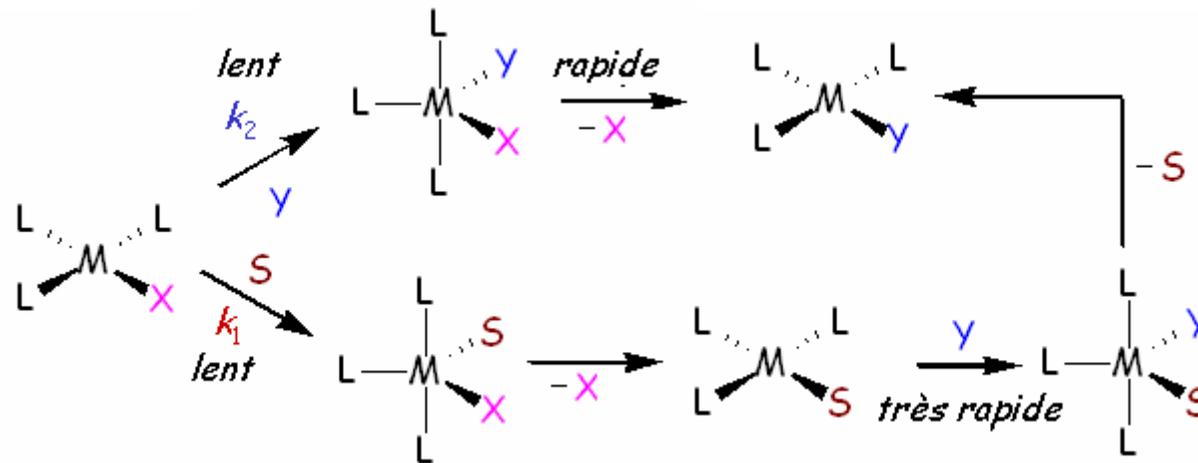


$$v = -d[\text{Pt}(\text{L})_3\text{X}]/dt = k_{\text{obs}}[\text{Pt}(\text{L})_3\text{X}]$$

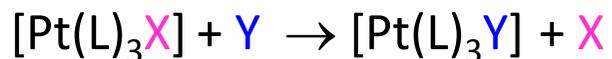
k_{obs} = constante du *pseudo*-1^{er} ordre

si $[\text{Y}] \uparrow$, $k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{Y}]$ où k_1 est indépendante de Y et k_2 est dépendante de Y

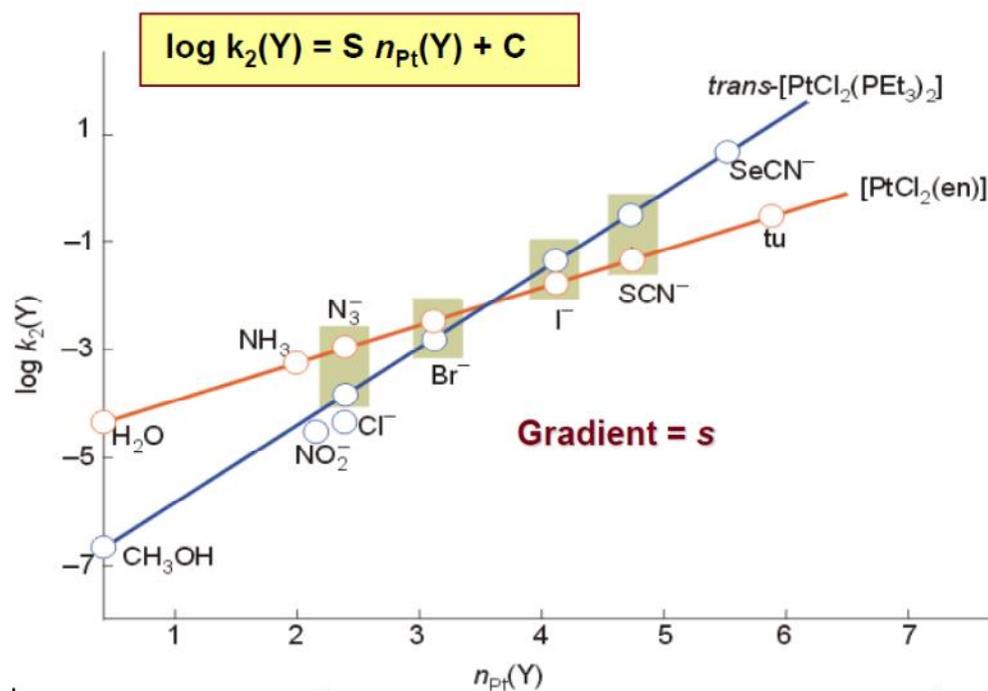
$v = k_1[\text{PtL}_3\text{X}] + k_2[\text{PtL}_3\text{X}][\text{Y}] \Rightarrow$ 2 schémas réactionnels indépendants mais simultanés



Mécanismes : paramètre nucléophile du ligand entrant Y



$$v = k_{\text{obs}}[\text{Pt}(\text{L})_3\text{X}] = k_1[\text{PtL}_3\text{X}] + k_2[\text{PtL}_3\text{X}][\text{Y}]$$

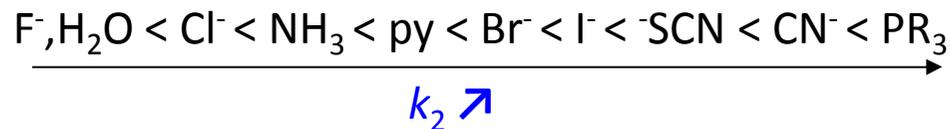


paramètre de nucléophilie

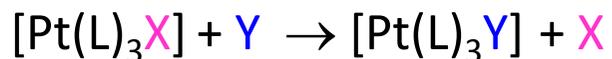
$$n_{\text{Pt}} = \log \frac{k_2(\text{Y})}{k_2^\circ}$$

$k_2^\circ = k_2$ dans MeOH

	S
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (PEt ₃) ₂]	1.43
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (py) ₂]	1.00
[PtCl ₂ (en)]	0.64
[PtCl(dien)] ⁺	0.65

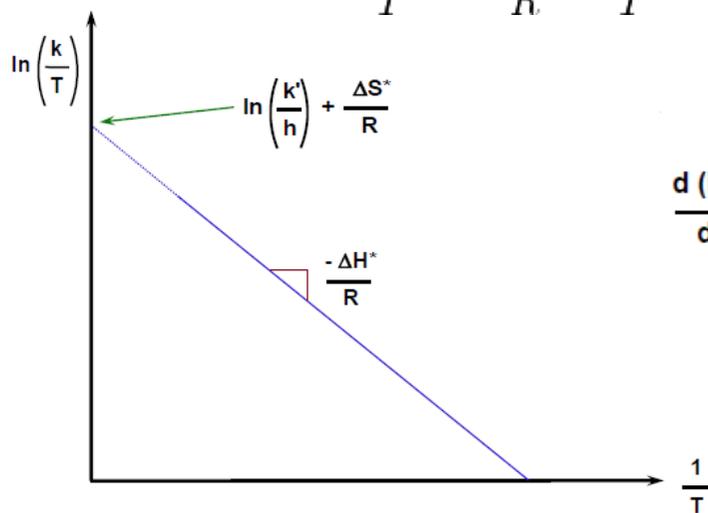


Mécanismes : confirmer I_a , dépendance en température et pression



$$v = k_{\text{obs}}[\text{Pt}(\text{L})_3\text{X}] = k_1[\text{PtL}_3\text{X}] + k_2[\text{PtL}_3\text{X}][\text{Y}]$$

Eyring : $\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$ *dépendance en T*



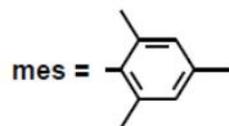
$$\frac{d(\ln k)}{d p} = \frac{-\Delta V^\ddagger}{RT}$$

$$\ln \left(\frac{k_{(p1)}}{k_{(p2)}} \right) = \frac{-\Delta V^\ddagger}{RT} (p1 - p2)$$

dépendance en P

Volume d'activation < 0
Entropie d'activation < 0

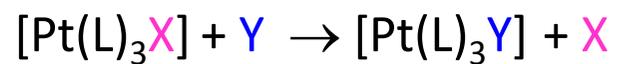
associatif I_a



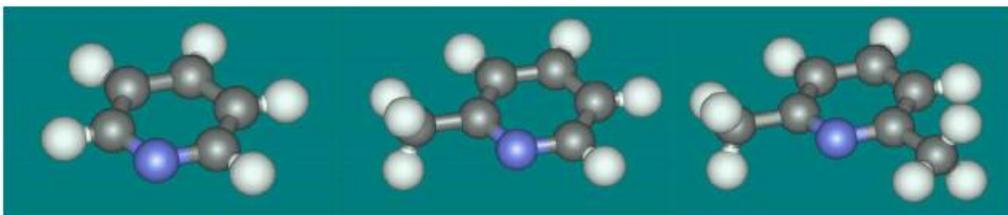
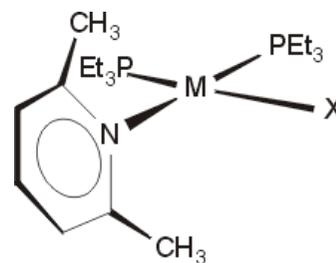
Reaction	k_1			k_2		
	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔV^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔV^\ddagger
<i>trans</i> -[PtCl(NO ₂)(py) ₂] + py				50	-100	-38
<i>trans</i> -[PtBr(PEt ₃) ₂ (mes)] + SC(NH ₂) ₂	71	-84	-46	46	-138	-54
<i>cis</i> -[PtBr(PEt ₃) ₂ (mes)] + I ⁻	84	-59	-67	63	-121	-63
<i>cis</i> -[PtBr(PEt ₃) ₂ (mes)] + SC(NH ₂) ₂	79	-71	-71	59	-121	-54
[AuCl(dien)] ²⁺ + Br ⁻				54	-17	

ΔH^\ddagger in kJmol⁻¹, ΔS^\ddagger in JK⁻¹mol⁻¹, ΔV^\ddagger in cm³mol⁻¹

Mécanismes : encombrement stérique



$$v = k_{\text{obs}}[\text{Pt}(\text{L})_3\text{X}] = k_1[\text{PtL}_3\text{X}] + k_2[\text{PtL}_3\text{X}][\text{Y}]$$



k / s^{-1}

8×10^{-2}

2×10^{-4}

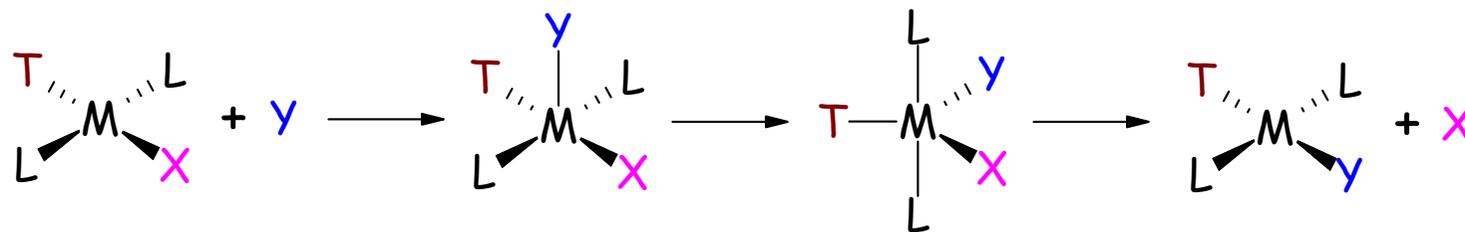
1×10^{-6}

2. Stéréosélectivité

mécanisme associatif I_a (SN_2)

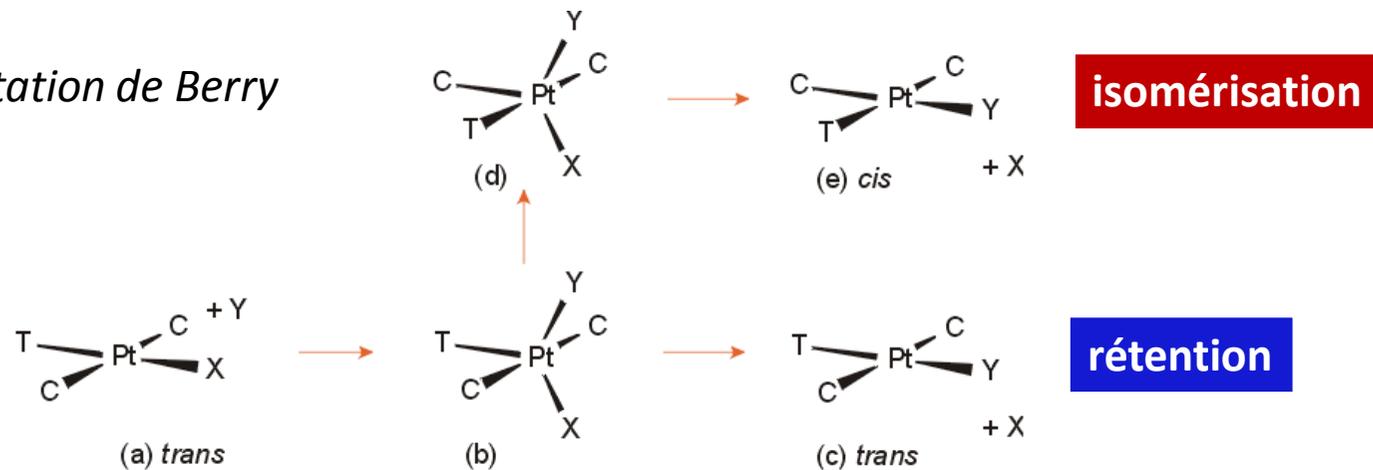
En général, substitution de Pt^{II} se fait avec **réention de configuration**

 Y entrant arrive du même coté que X partant



Si le temps de vie de l'intermédiaire pentavalent est suffisamment long :

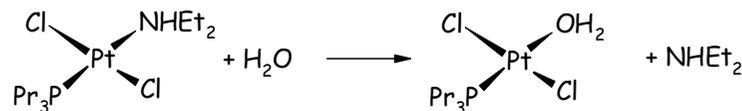
pseudo-rotation de Berry



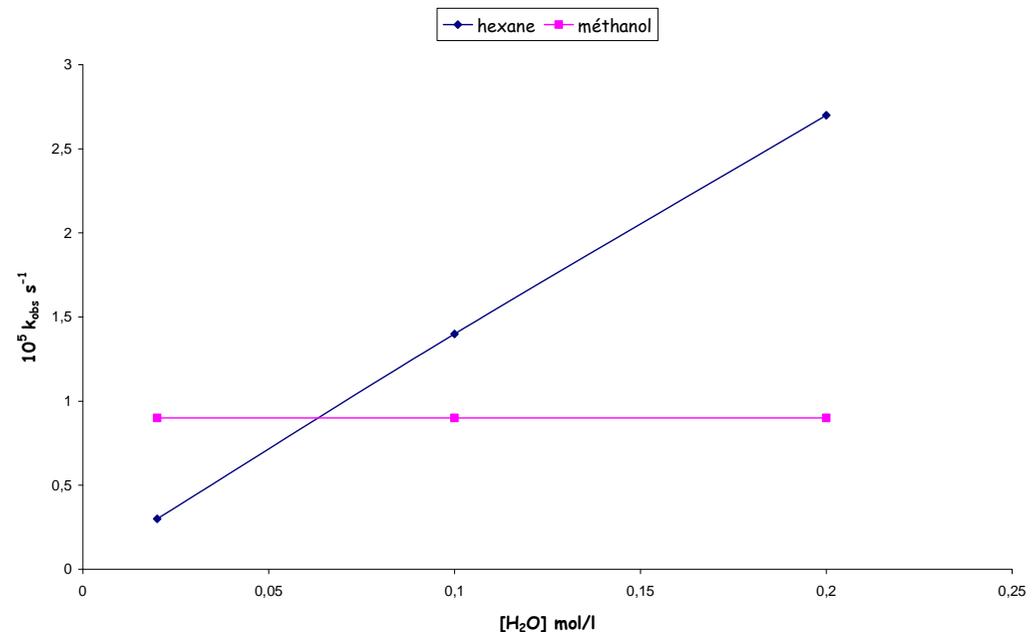
Un peu d'exercice...



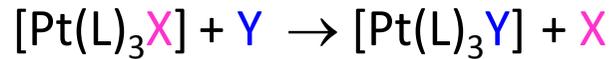
On étudie la réaction d'échange d'un complexe de platine dans l'hexane et le méthanol. Les constantes de vitesse mesurées sont reportées en fonction de la concentration en H_2O (PPr_3 = tripropylphosphine):



1. Discuter du mécanisme de la réaction et de la dépendance de la vitesse d'hydrolyse en fonction du solvant.
2. La basicité de PMe_3 , PEt_3 et PPr_3 est sensiblement la même. Cependant, dans la réaction précédente, la vitesse croit quand on passe de PPr_3 à PEt_3 puis à PMe_3 . Expliquer.



3. Effet *trans*



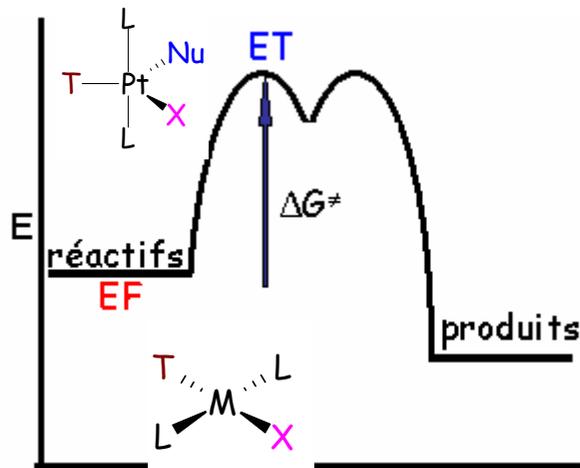
$$v = k_{\text{obs}}[\text{Pt}(\text{L})_3\text{X}] = k_1[\text{PtL}_3\text{X}] + k_2[\text{PtL}_3\text{X}][\text{Y}]$$



T	k_1/s^{-1}	$k_2/(\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1})$
CH_3^-	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$
C_6H_5^-	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
Cl^-	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$
H^-	$1.8 \cdot 10^{-2}$	4.2
PEt_3	$1.7 \cdot 10^{-2}$	3.8

$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- < \text{NH}_3, \text{py} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < ^-\text{SCN}, \text{NO}_2^- < ^-\text{C}_6\text{H}_5 < ^-\text{CH}_3, \text{SR}_2 < \text{H}^-, \text{PR}_3 < \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2, \text{CN}^-, \text{CO}$

k_1 et $k_2 \nearrow \Rightarrow$ cinétique



effet *trans*

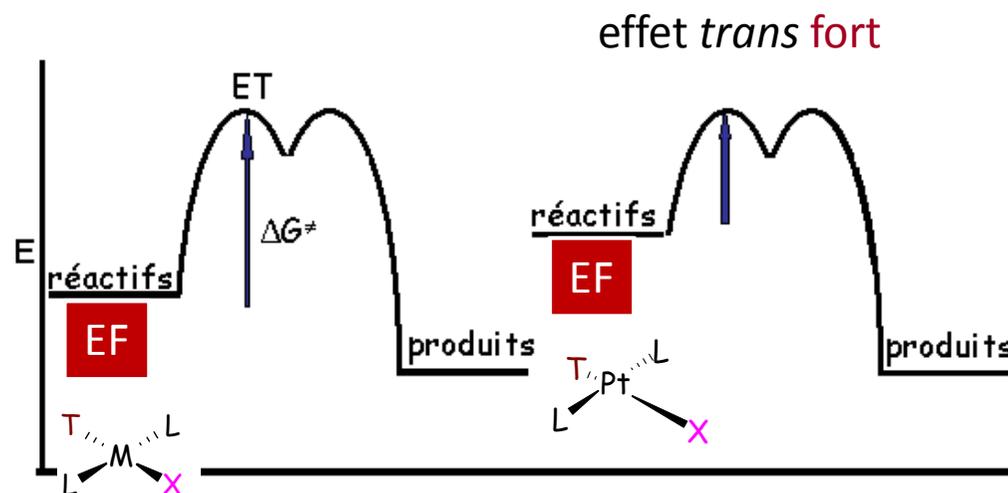
dépend des énergies d'activation ΔG^\ddagger

Effet *trans* : diminuer l'énergie d'activation

III-3

↘ ΔG^\ddagger **déstabiliser EF**

T σ -donneur fort



effet σ
 EF déstabilisé } $\Delta G^\ddagger \searrow$
+ réactif...

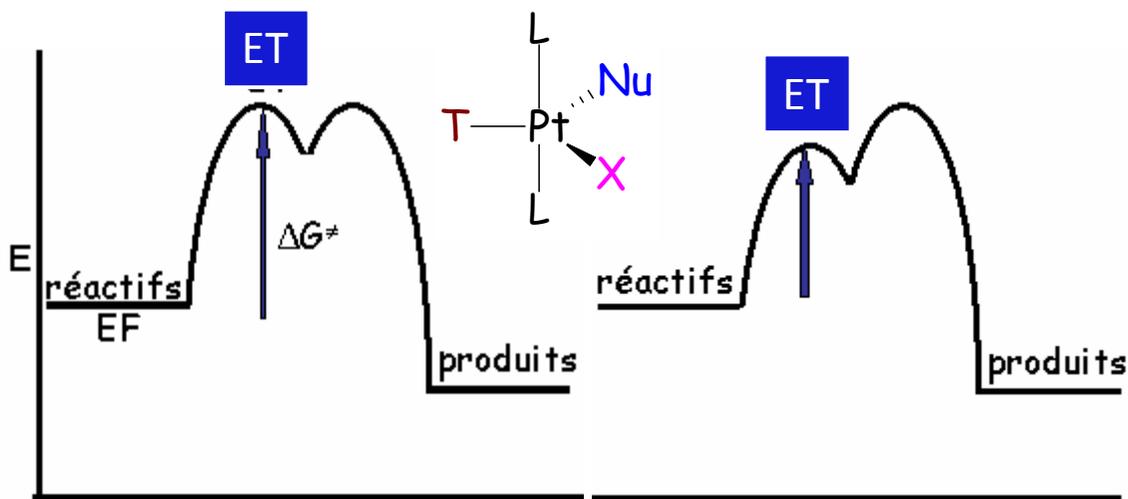
nucléophile !

σ -donor : $\text{OH}^- < \text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CN}^- < \text{CO} < \text{CH}_3^- < \text{I}^- < \text{SCN}^- < \text{PR}_3 < \text{H}^-$

Effet *trans* : diminuer l'énergie d'activation

III-3

↘ ΔG^\ddagger stabiliser ET

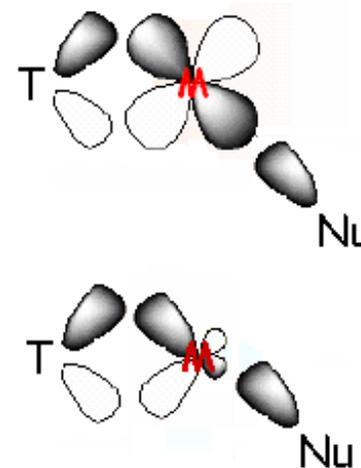


I_a

électrophile !

π -acceptor : $CN^- < CO, C_2H_4$

T π -accepteur fort

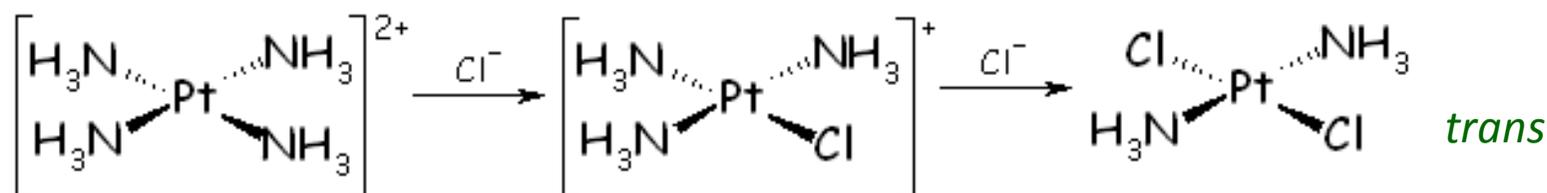
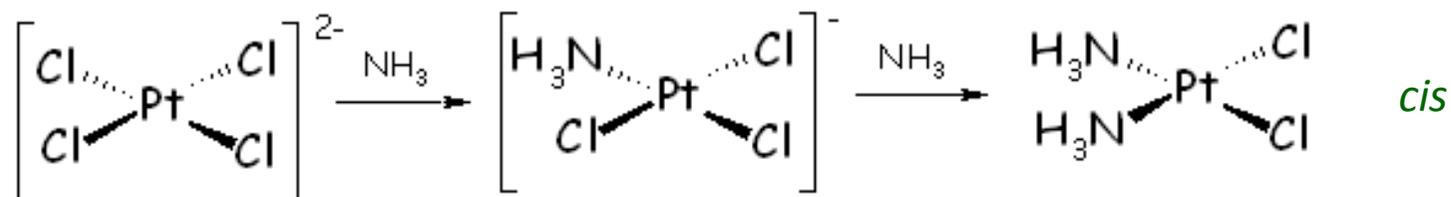


effet π } $\Delta G^\ddagger \searrow$
 ET stabilisé }
 + facile à former

Effet trans : stratégie de synthèse

III-3

Chernyaev (1926)



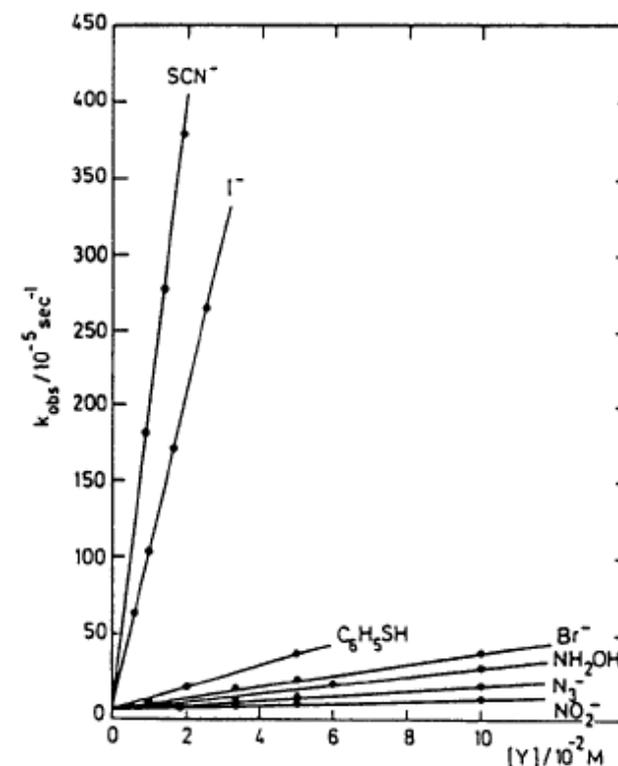
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^{-} < \text{NH}_3, \text{py} < \text{Cl}^{-} < \text{Br}^{-} < \text{I}^{-} < \text{SCN}^{-}, \text{NO}_2^{-} < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3^{-}, \text{SR}_2 < \text{H}^{-}, \text{PR}_3 < \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2, \text{CN}^{-}, \text{CO}$

Le ligand en *trans* du **Cl⁻** part préférentiellement

Un peu d'exercice...

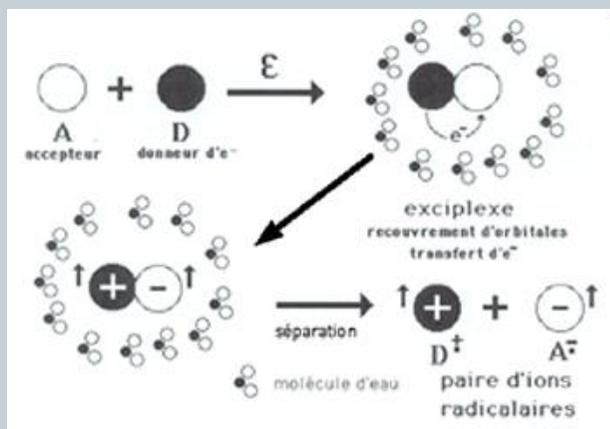


1. Déterminer l'isométrie *cis* ou *trans* de $[\text{PtCl}_2(\text{CN})(\text{NH}_3)]^-$ en utilisant $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, NH_3 et CN^- .
2. On donne les constantes de vitesse de substitution de *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{py})_2]$ en fonction de la concentration en ligand entrant Y dans le méthanol à 30°C . Indiquer le produit formé et justifier qu'il soit unique. Expliquer les résultats obtenus.

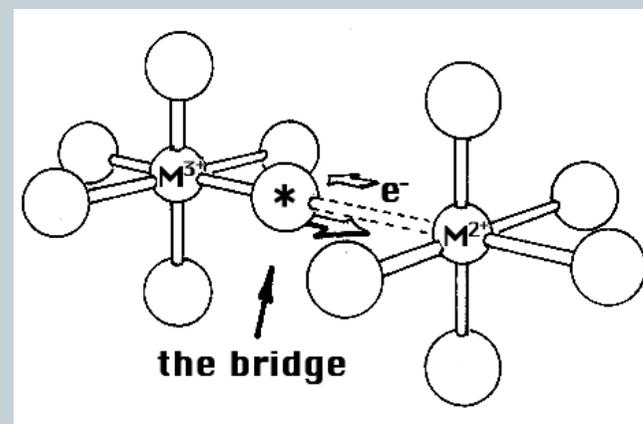


7 – Réactivité des complexes

Réactions par transfert électronique



Rudolf Marcus, Nobel de Chimie 1992



Henri Taube, Nobel de Chimie 1983

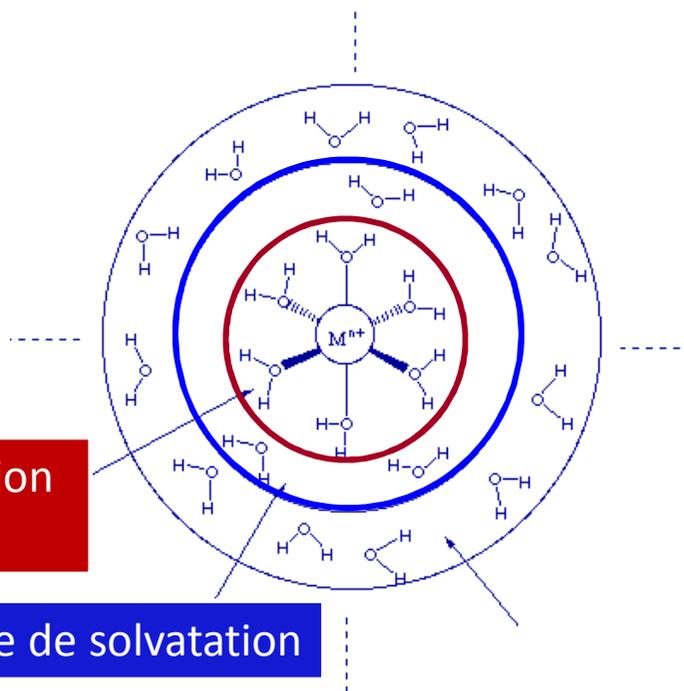
1. – Réactions de transfert d'électrons



Réaction redox apparente
Complexes inertes à la substitution



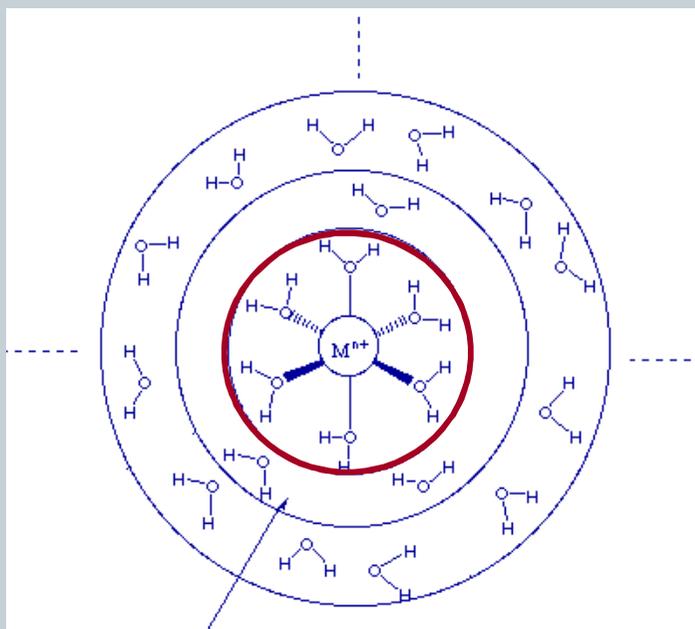
réaction de transfert électronique
(2nd ordre : 2 espèces actives)



1^{ère} sphère de solvation
coordination

2^{ème} sphère de solvation

2. – Transfert électronique par sphère interne



1^{ère} sphère de solvation = ligands
(sphère de coordination)

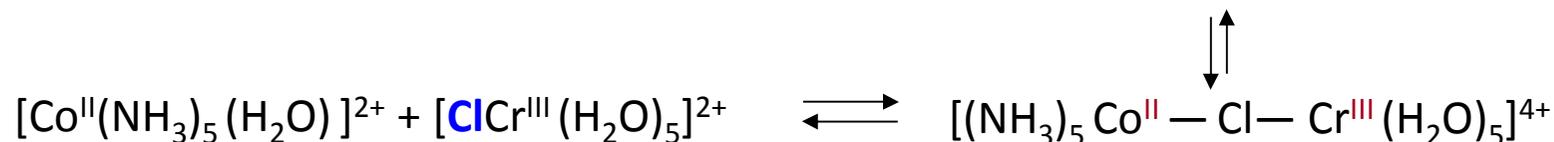
Mécanisme par sphère interne

réaction **avec** formation et rupture de liaison
réaction **redox ET substitution**



Mécanisme Taube, 1952

H. Taube,
Nobel Chimie
1983



- Présence d'un **ligand** potentiellement **pontant** (au moins deux paires libres)
- Un des réactifs est **labile** (substitution par ligand pontant)

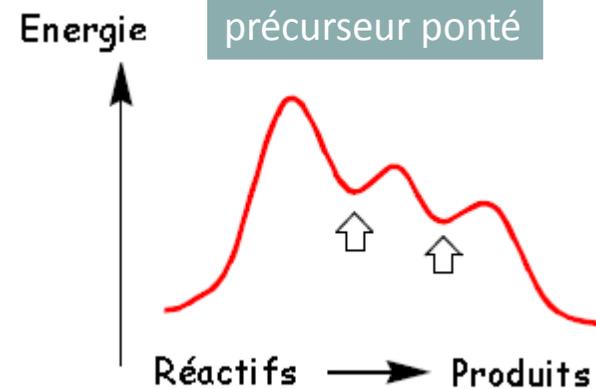
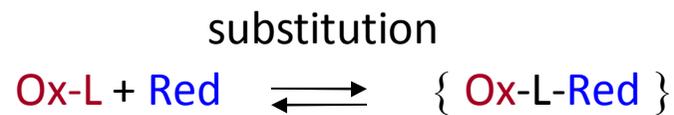


! Chacune des étapes peut être limitante

2. – Etapes limitantes



formation du précurseur



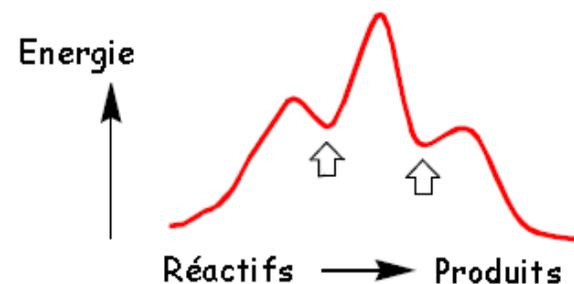
Mêmes contraintes et comportement que les réactions de substitution classiques : **au moins un complexe labile !**

! Si trop lent : sphère externe !

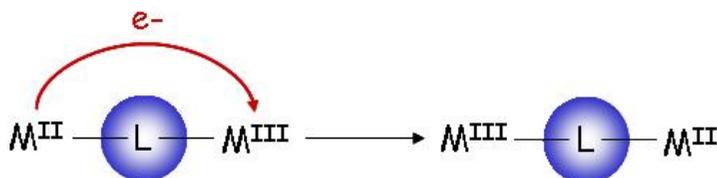
Effet du ligand : classification de Robin-Day



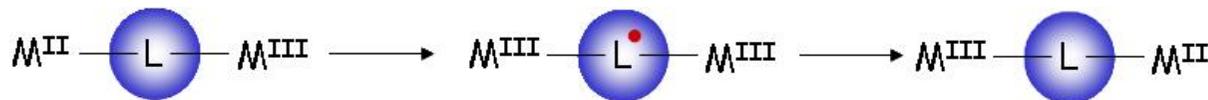
transfert électronique



Classe I



Classe II



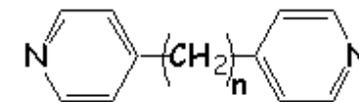
Classe III



Classe I : ligands pontants saturés



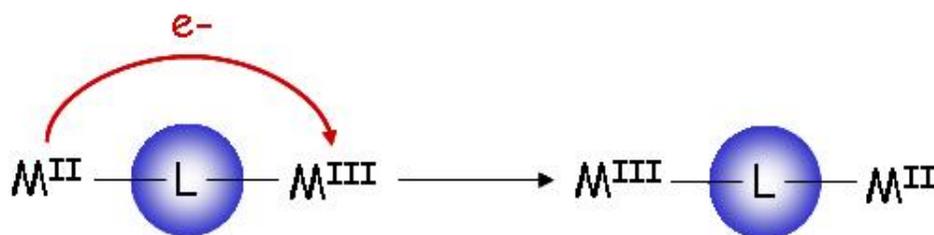
oxyde



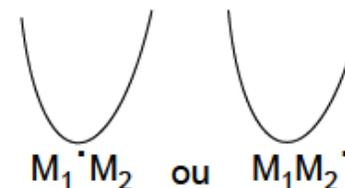
α,ω -dipyridylalkanes



pont saturé ou non connecté



e- transférable localisé
pleinement sur un métal



transfert de charge pas observable (hte E, vers UV)

Propriétés du complexe de valence mixte = **superposition des propriétés de chaque ion**

Optique : **couleur peu intense**

Magnétique : *dia* ou *para* selon le nombre d'électrons

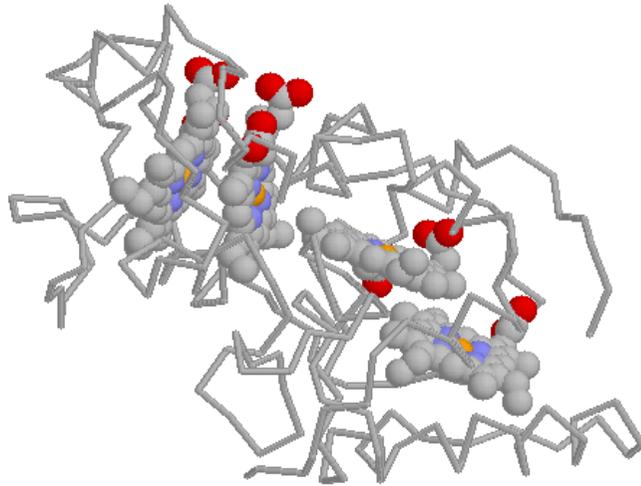
Electrique : isolant ($\sigma < 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

mécanisme de sphère externe malgré le L pontant
distance fixe entre les centres métalliques

Exemple de classe I : métalloprotéines



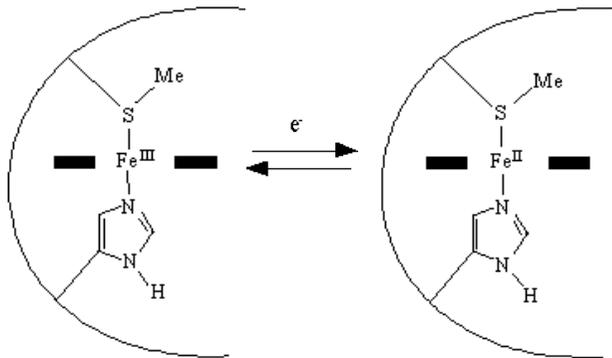
Cytochromes = métalloprotéines composantes des chloroplastes (photosynthèse)
Cytochromes = protéines à hèmes (centres métalliques Fe)



Cytochrome c554

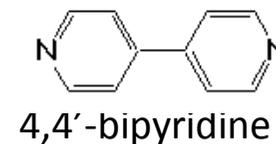
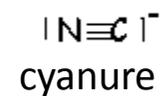
4 hèmes

Fe—Fe : 9.5 Å, 12.2 Å, 9.2 Å



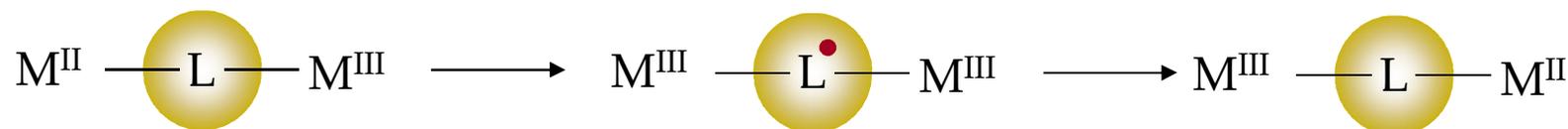
Réaction **redox** (1e⁻) entre 2 hèmes (donc 2 Fe)
pontés par de longues connections **fixes** de
protéines (jusqu'à 25 Å)

Classe II : ligands pontants insaturés

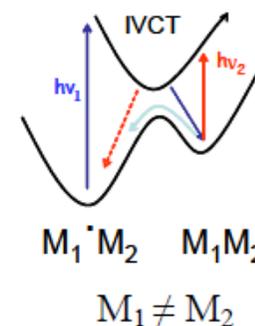
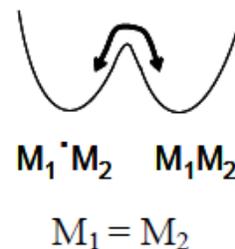


III-3

pont conjugué



e- transférable partiellement
localisé sur un métal



Propriétés du complexe de valence mixte

Optique : CT dans le visible \Rightarrow **coloration intense**

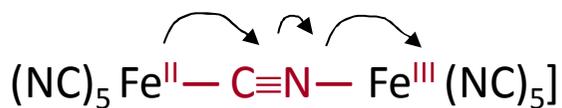
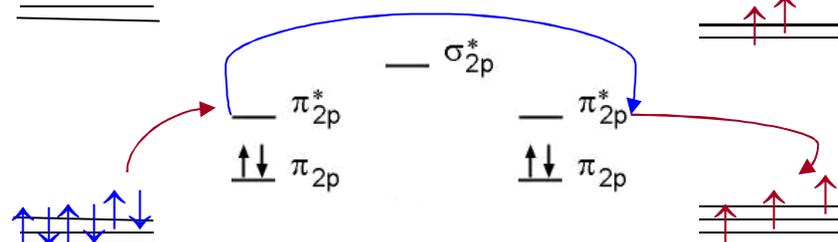
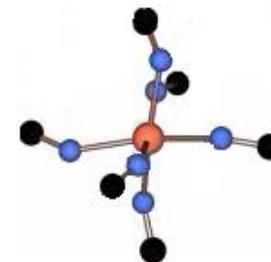
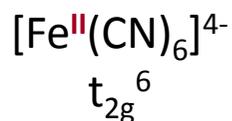
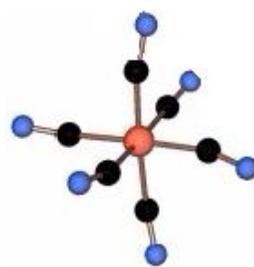
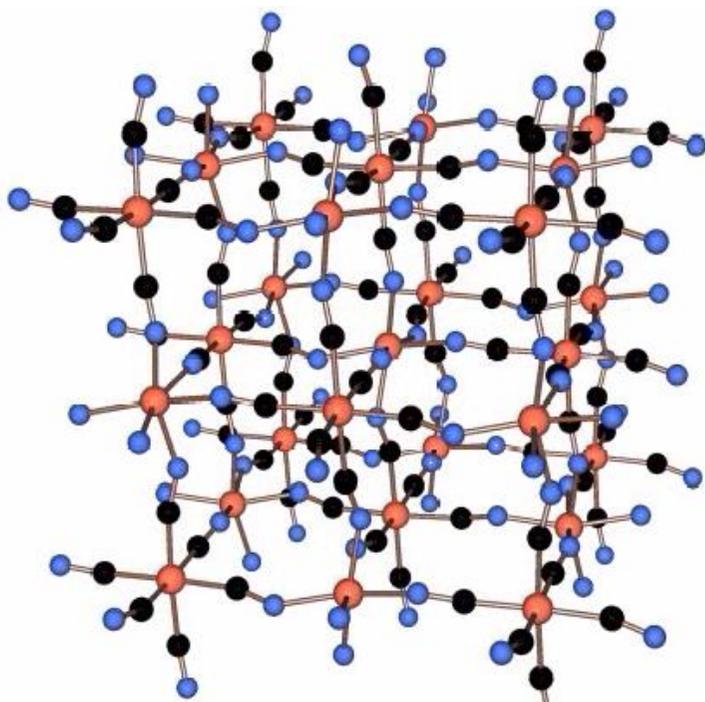
Magnétique : magnétiquement dilué, F ou AF à basse T

Electrique : semi-conducteur ($\sigma \# 10^{-1} / 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Transfert un électron *via* le ligand conjugaison sert au transport de l'e- sensible à la nature du ligand

Exemple de classe II : bleu de Prusse

! Robin-Day valable pour polymères et édifices 3D



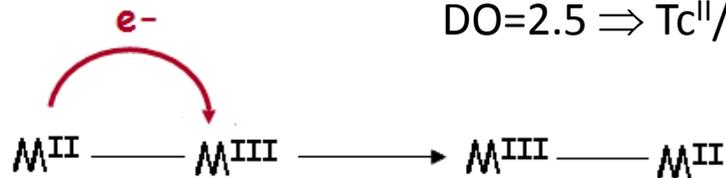
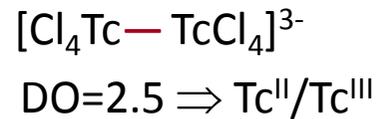
transfert de charge vers 730 nm (orange-rouge, compl. cyan)

Classe III : liaisons métal-métal

clusters métalliques

III-3

liaison métal-métal



e- transférable totalement
délocalisé sur les 2 métaux



$\text{M}_1 \text{M}_2$ et M_1M_2^* indistinguables

Propriétés du cluster de valence mixte

Optique : CT dans le visible

Magnétique : magnétiquement dilué, F ou AF à basse T

Electrique : isolant ou semi-conducteur

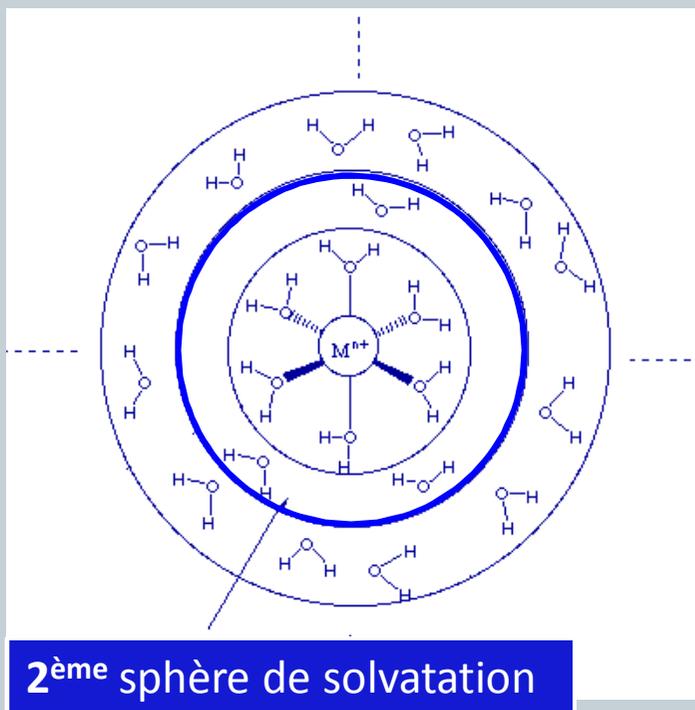
Possibilité d'étendre le cluster : réseau infini

Optique : CT dans le NIR, opaque, éclat métallique

Magnétique : para ou ferro ($T_c \uparrow$)

Electrique : conducteur ($\sigma \# 10^2 / 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

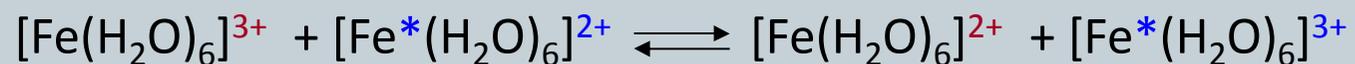
2. – Transfert électronique par sphère externe



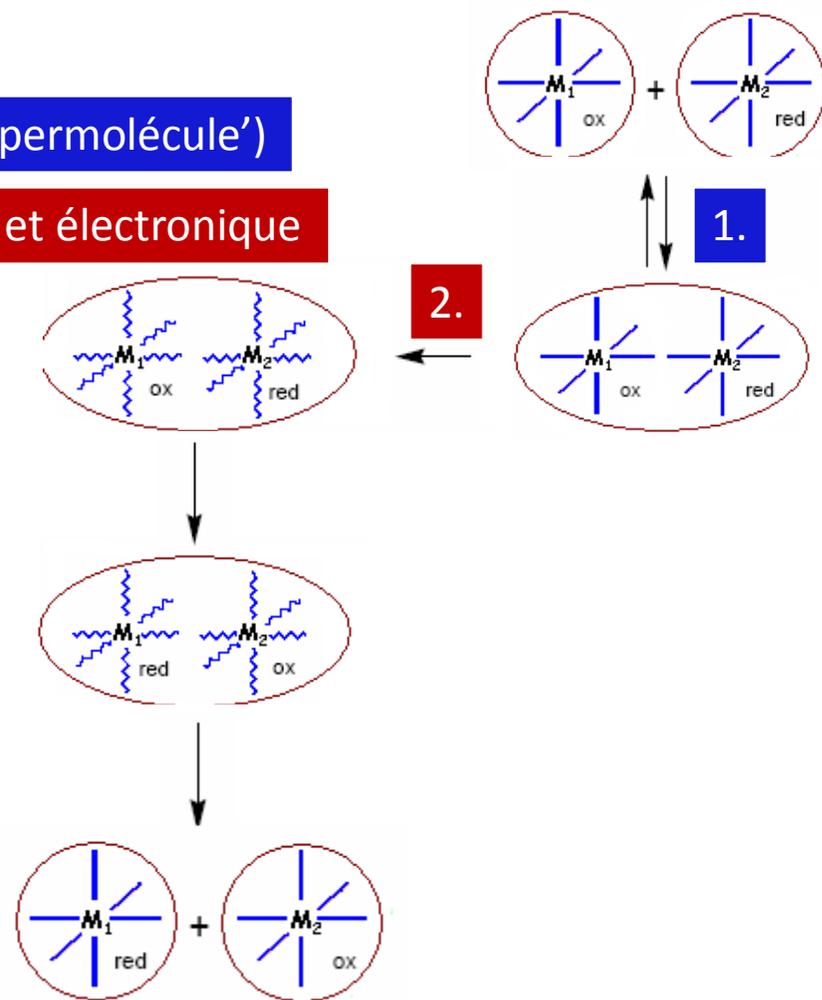
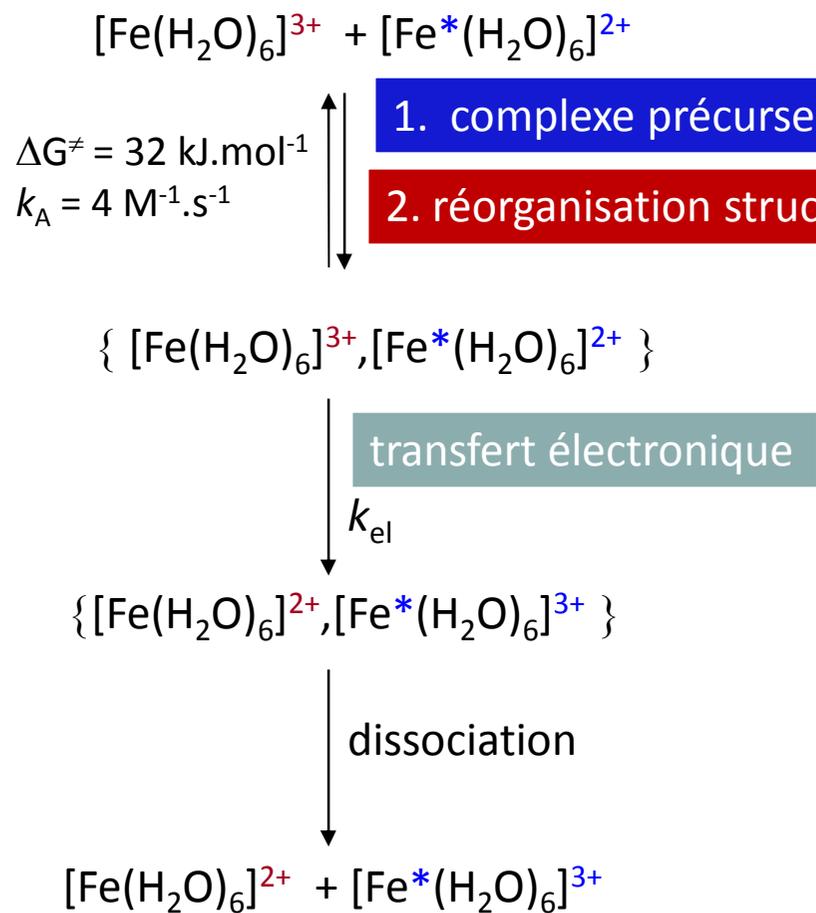
Mécanisme par **sphère externe**

réaction **sans** rupture ou formation de liaison

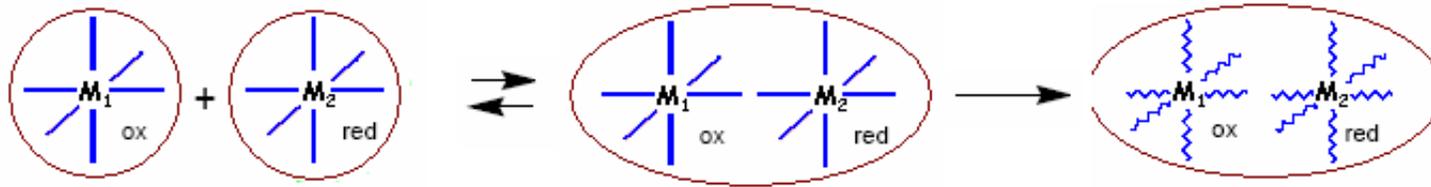
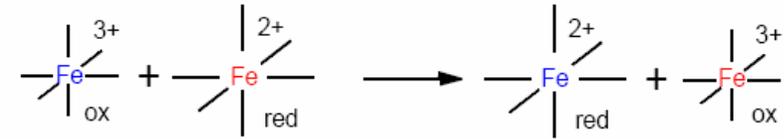
réaction **redox UNIQUEMENT**



Mécanisme



Principe de Franck-Condon

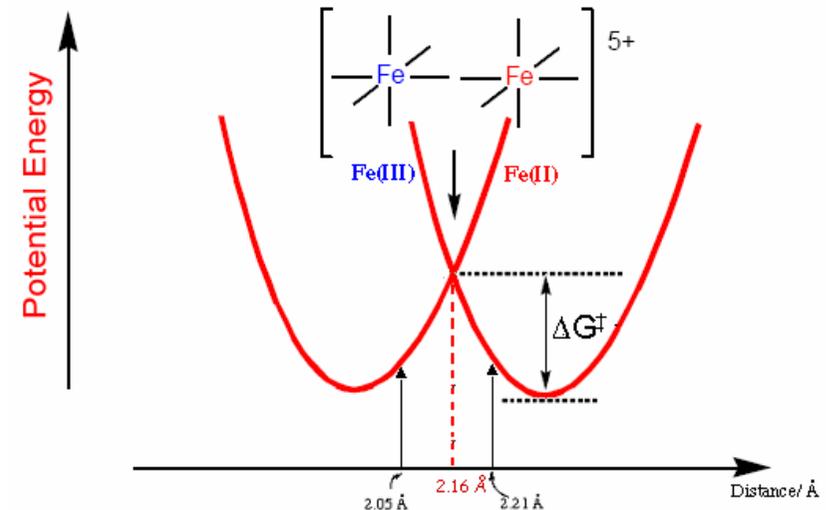


complexe activé :

Ajustement des distances M-L avant transfert

Principe de FRANCK-CONDON

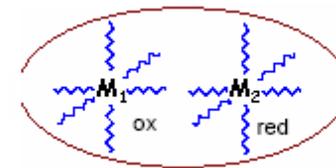
- transfert électronique plus rapide que mouvement atomique (10^{-15} s vs 10^{-13} s)
- distances intermoléculaires et vitesses des atomes inchangées pendant le transfert.
mécanique quantique : saut électronique possible ssi les fonctions d'onde associées aux deux états se chevauchent.
- transfert efficace si *structures nucléaires de l'état initial et de l'état final sont plus similaires*.
en pratique : **distance internucléaire** ne doit pas changer lors du saut électronique.



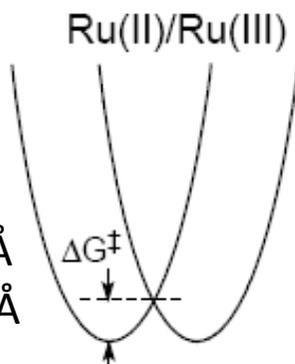
ΔG^\ddagger = énergie de réorganisation

Cinétique de réaction taille des ions métalliques

Étape limitante : réorganisation structurale
et électronique du précurseur activé



$$k_A = 800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



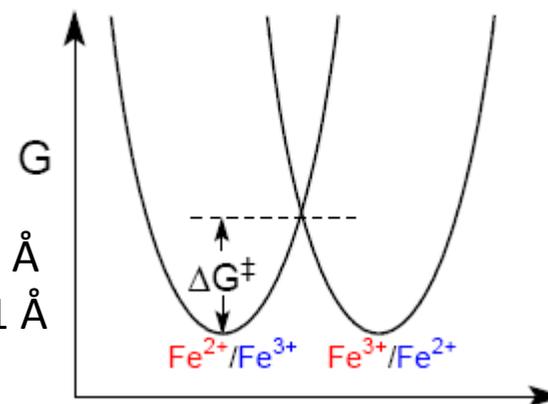
$$d_{(\text{Ru}(\text{II})-\text{L})} = 2.14 \text{ \AA}$$

$$d_{(\text{Ru}(\text{III})-\text{L})} = 2.10 \text{ \AA}$$

$$\Delta G^\ddagger \searrow$$



$$k_A = 4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$d_{(\text{Fe}(\text{II})-\text{L})} = 2.05 \text{ \AA}$$

$$d_{(\text{Fe}(\text{III})-\text{L})} = 2.21 \text{ \AA}$$

1^{ère} série de transition : $\Delta r = 0.18 - 0.20 \text{ \AA}$

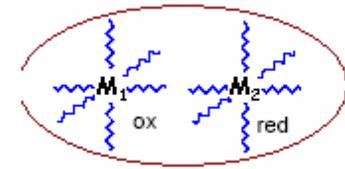
2^{ème} et 3^{ème} séries : $\Delta r = 0.04 - 0.06 \text{ \AA}$

réorganisation structurale et électronique + facile

Cinétique de réaction

État de spin

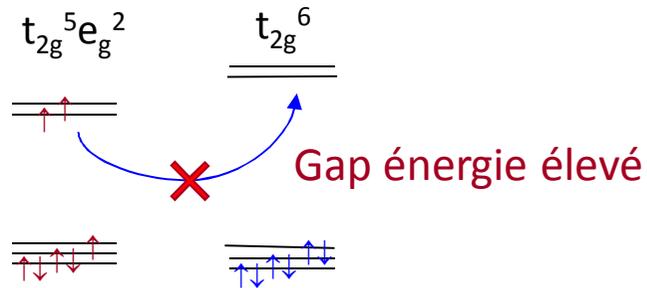
Étape limitante : réorganisation structurale et électronique du précurseur activé



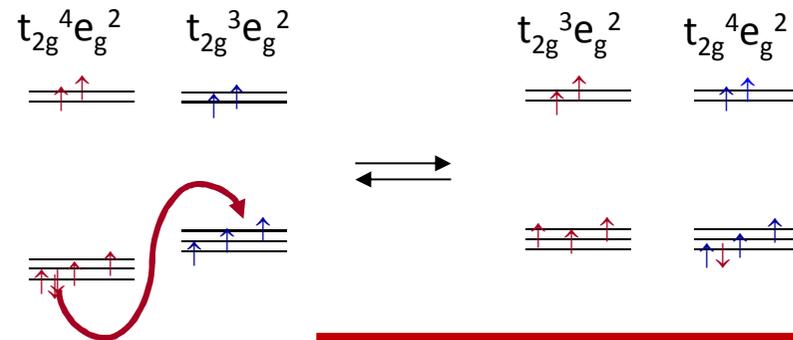
II-3



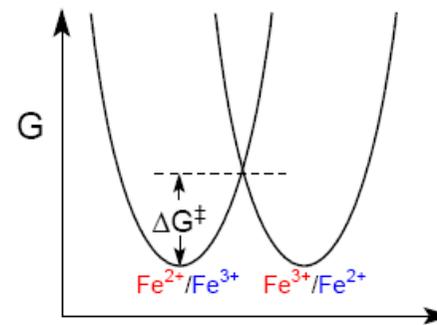
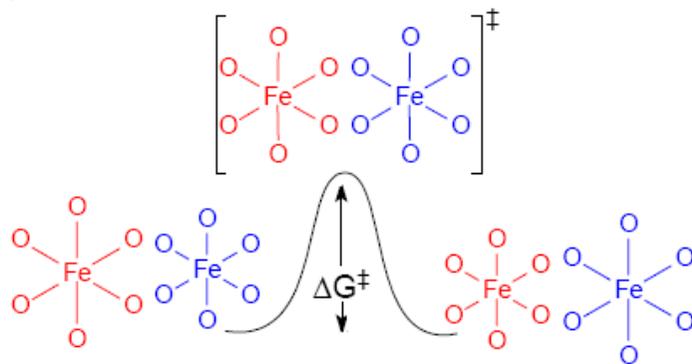
$k_A = 10^{-9} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ HS/BS



HS/HS $k_A = 4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



transfert $\pi^* \rightarrow \pi^*$

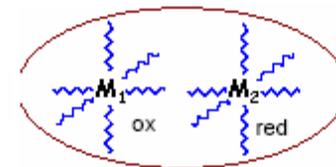


- ΔG^\ddagger réorganisation faible
- k élevée
- faible barrière d'énergie

Cinétique de réaction

État de spin

Étape limitante : réorganisation structurale et électronique du précurseur activé

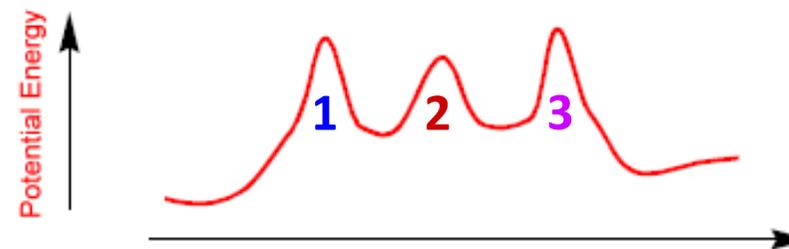


II-3

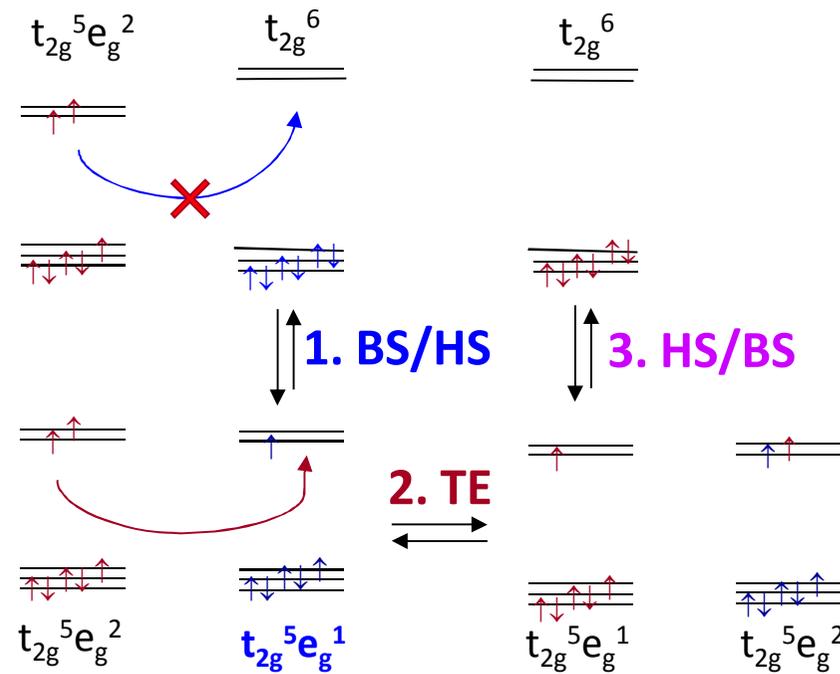
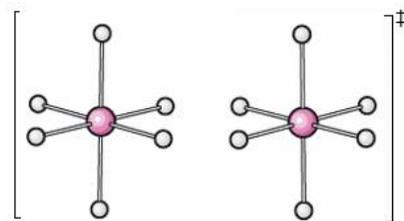
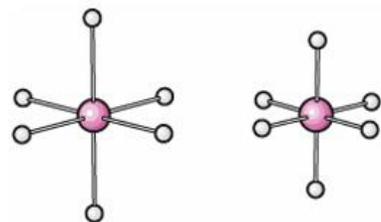


$$k_A = 10^{-9} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger \uparrow$$



- ~ ΔG^\ddagger réorganisation élevée
- ~ k faible
- grande barrière d'énergie

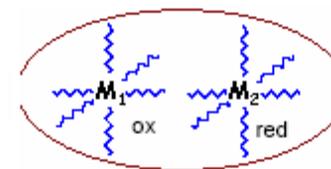


2. transfert $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$

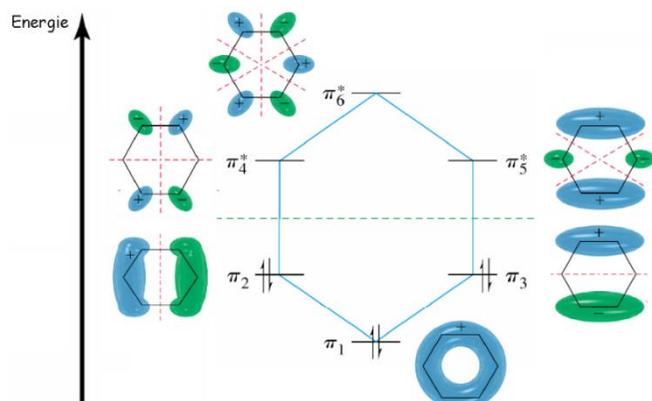
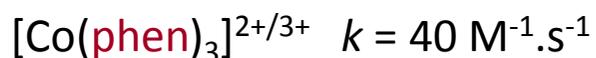
Cinétique de réaction

Effet du ligand

Étape limitante : réorganisation structurale et électronique du précurseur activé

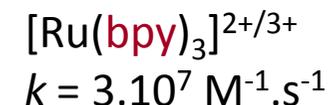


II-3



OM π^* (LUMO) acceptent les électrons transférés et les transfèrent ensuite vers le métal

transfert électronique indirect



Un peu d'exercice...



Dans la littérature, on trouve les données suivantes pour les réactions de transfert électronique entre Fe^{II} et Fe^{III} aqueux et Cr^{II} et Cr^{III} aqueux (à 25°C) :

	$E^\circ \text{ (V)}$	$k_{\text{ex}} \text{ (M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	+0.771	4
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$	-0.407	$2 \cdot 10^{-5}$

1. Pourquoi le fer(III) est-il plus oxydant que le chrome (III) ?
2. Etant donné qu'un mécanisme de transfert électronique par sphère externe s'applique, pourquoi cet échange est-il plus rapide pour le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$?
3. Quel ligand pourrait-on utiliser pour accélérer les vitesses de réaction ? Expliquer.
4. Estimer la constante de vitesse de la réaction croisée dans l'eau à 25°C .

Un peu d'exercice...



Sphère interne vs sphère externe ?

Réaction	$k, \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1. $\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-5}$
2. $\text{V}^{2+}(\text{aq}) + [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{3+}$	$2 \cdot 10^4$
3. $\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$2 \cdot 10^{-7}$
4. $\text{V}^{2+}(\text{aq}) + [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]^+$	45
5. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Ru}(\text{phen})_3]^{3+}$	$> 10^8$
6. $\text{V}^{2+}(\text{aq}) + \text{NCS}^-$	28